N° d'ordre : 238

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

James DEVAURE

1re Thèse - **Contribution à l'étude par spectroscopie infrarouge des interactions moléculaires faibles. Solutions de chloroforme et de composés possédant un groupement XH peu polaire.**

2e Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 18 novembre 1968, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	*Président*
Mlle M. L. JOSIEN	*Examinateurs*
M. J. BARRIOL	
M. B. LEMANCEAU	
M. J. LASCOMBE	
M. P. V. HUONG	

— 1968 —

N° d'ordre : 238

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

James DEVAURE

1re Thèse - **Contribution à l'étude par spectroscopie infrarouge des interactions moléculaires faibles. Solutions de chloroforme et de composés possédant un groupement XH peu polaire.**

2e Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 18 novembre 1968, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	*Président*
Mlle M. L. JOSIEN	*Examinateurs*
M. J. BARRIOL	
M. B. LEMANCEAU	
M. J. LASCOMBE	
M. P. V. HUONG	

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie Organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire

M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. FRAINNET	Chimie Organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
M. MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU

M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. N...	Biochimie
M. N...	Informatique
M. N...	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M. LACAZE	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. GOMEL	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BABIN	Physique - C.S.U. de PAU
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. METRAS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DUMERY	Mécanique
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. BECKER	Mathématiques
M. N...	Physique - C.S.U. de PAU
M. N...	Physique théorique
M. N...	Physique théorique
M. N...	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu m'accueillir dans le laboratoire qu'elle a créé à Bordeaux et que dirige Monsieur Lascombe. Je lui adresse mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mon travail.

Monsieur le Professeur LASCOMBE m'a proposé le sujet de cette thèse. Il m'a initié à la spectroscopie infrarouge et m'a aidé de façon constante. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour les enseignements toujours précieux qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur PACAULT, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu présider mon jury de thèse.

Monsieur BARRIOL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, m'a fait bénéficier de discussions fructueuses sur la théorie des effets de solvants et a accepté de venir juger mon travail ; je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Il m'est agréable de remercier Monsieur LEMANCEAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui m'a souvent conseillé et a bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Monsieur PHAM VAN HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S., m'a fait profiter de sa grande expérience et de ses encouragements ; je l'assure ici de ma profonde reconnaissance et de mon amitié.

J'ai pu bénéficier des conseils de Monsieur TURRELL, Professeur associé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et de Monsieur BUCHOWSKY du Département de Chimie Physique de l'Université de Lodz. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie Monsieur VALADE, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux et Monsieur DIZABO, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'ont fourni certains des composés étudiés dans ce mémoire.

L'aide amicale de tous mes camarades du laboratoire m'a toujours été d'un grand secours. J'adresse mes vifs remerciements à tous et en particulier à Messieurs PINEAU, MARTIN, DOS SANTOS, CRUEGE, COUZI, LASSEGUES, PERROT, LABARBE, GIPOULOU, à Mesdemoiselles FOREL et GARRIGOU-LAGRANGE. Je ne saurais oublier Madame CORNUT et Mademoiselle JESEL pour leur contribution précieuse à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie enfin le Commissariat à l'Energie Atomique dont l'aide matérielle a facilité mon travail.

INTRODUCTION

Les interactions moléculaires constituent depuis une trentaine d'années un problème important dont l'étude est relativement commode par spectroscopie de vibration. On sait en effet qu'elles sont la cause de modifications souvent importantes de la forme, de la fréquence et de l'intensité des bandes d'absorption infrarouge. Ces phénomènes sont cependant d'interprétation difficile ; c'est pourquoi, les études ont été habituellement limitées à des bandes correspondant à certains modes de vibration moléculaire particulièrement simples. Beaucoup de travaux ont porté sur les vibrations de valence ν(XH) de groupements polaires, comme par exemple les groupements OH des alcools, des phénols et des acides ou NH du pyrrole et des amines. Ces groupements sont en effet le siège d'interactions fortes ; ils donnent naissance très souvent à des liaisons hydrogène conduisant soit à une autoassociation des molécules, soit à leur complexation avec les accepteurs de protons. On relève ainsi de nombreux résultats en spectroscopie infrarouge sur diverses propriétés de la liaison hydrogène : fonction potentielle, enthalpie et enthalpie libre de formation (22, 35, 42, 63, 70, 71, 118, 119). Par contre, peu de mémoires ont été consacrés aux groupements XH peu polaires. Ceux-ci sont le siège d'interactions beaucoup plus faibles et le spectre de la vibration de valence ν(XH) est généralement moins perturbé.

L'étude par spectroscopie infrarouge des interactions faibles entre les groupements XH peu polaires et le milieu nous a paru pouvoir être envisagée sous plusieurs aspects.

La comparaison des effets de solvants sur les fréquences

de valence ν(XH) de groupements ayant des propriétés différentes nous a paru constituer une première méthode d'approche. On considère alors les groupements XH comme des oscillateurs diatomiques et l'on peut tenter de confronter les résultats expérimentaux à ceux de la théorie.

Toutefois, dans une molécule polyatomique, ces groupements sont souvent voisins d'autres liaisons polaires et leur interaction avec l'environnement ne constitue probablement qu'une faible part de l'interaction totale entre la molécule et le milieu. Nous avons alors pensé qu'il serait utile d'examiner les perturbations de la fréquence et de l'intensité, par effet de solvants, de l'ensemble des vibrations d'une molécule simple : nous avons choisi le chloroforme qui ne possède qu'un nombre restreint de vibrations fondamentales.

Enfin certains vibrateurs XH, bien que peu polaires, sont susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec les centres accepteurs de protons ; on sait depuis longtemps qu'il en est ainsi du groupement CH des halogénoformes (24) ; la détermination des constantes de formation de ces complexes est un problème délicat auquel nous nous sommes aussi intéressés.

Ces différents thèmes constituent l'objet des trois parties de notre mémoire.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES EFFETS DE SOLVANTS SUR LES FREQUENCES DE VALENCE DE QUELQUES VIBRATEURS XH PEU POLAIRES

Les groupements XH peu polaires peuvent se classer en trois catégories selon le sens de leur polarité. Tout d'abord il existe des groupements $X^{-\delta} - H^{+\delta}$ dont la polarité résulte d'un léger excès de charge positive sur l'atome H par rapport à l'atome X : dans cette catégorie on rencontre les liaisons CH et CD des carbures non saturés (3) et des halogénométhanes (2, 3, 60, 75, 76). Ensuite, on trouve les oscillateurs XH dont la polarité est pratiquement nulle et enfin les groupements $X^{+\delta} - H^{-\delta}$ portant une charge négative sur l'atome H que l'on trouve dans certains dérivés organométalliques (7, 25, 136, 148).

Il nous a paru intéressant de connaître les effets de solvants sur les fréquences de différents vibrateurs peu polaires. Nous avons ainsi enregistré le spectre infrarouge du méthyl-2-propane (D_2), des triméthyl-, triéthyl-, triphényl- et trichloro-silanes dans la région des vibrations de valence ν(CD) et ν(SiH) à l'état gazeux et à l'état dissous dans une vingtaine de solvants de propriétés diverses.

Nous calculerons dans un premier chapitre les perturbations relatives des fréquences d'un vibrateur diatomique à l'aide d'un modèle diélectrique des solutions. Nous appliquerons le résultat de ce calcul à l'interprétation de nos mesures expérimentales dans un deuxième chapitre. Enfin, dans un troisième chapitre, nous comparerons les effets des solvants sur les fréquences ν(XH) de molécules $(CH_3)_3XH$, X étant un élément de la colonne IVa de la classification périodique.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE DES PERTURBATIONS DE FREQUENCE D'UN VIBRATEUR DIATOMIQUE PAR EFFET DES SOLVANTS

L'énergie de cohésion des liquides résulte d'un ensemble de forces de natures variées entre molécules. Les unes, à courte distance, prennent naissance dès que les nuages électroniques de deux molécules se recouvrent : il peut y avoir répulsion ou formation de liaisons quasi-chimiques dont un exemple est la liaison hydrogène. Les forces à longue distance entre les électrons et les noyaux de différentes molécules peuvent se diviser en trois catégories : tout d'abord les forces électrostatiques intervenant entre les charges et les moments permanents du système, ensuite les forces de polarisation traduisant l'interaction des dipôles permanents et des dipôles qu'ils induisent, enfin les forces de dispersion dont l'origine est l'interaction des moments dipolaires instantanés entre eux (100).

Soit une molécule diatomique dont on connaît le potentiel et la fréquence de vibration lorsqu'elle est isolée (état gazeux). Si cette molécule est maintenant en interaction avec les molécules qui l'environnent (état condensé), la connaissance du potentiel perturbateur permet de calculer la variation de sa fréquence par rapport à l'état isolé (10, 80). Ce potentiel perturbateur est la somme des énergies à courte distance et des énergies à longue distance : pour en chiffrer chaque terme il faut faire intervenir un certain nombre de paramètres qui rendent le calcul peu significatif (14). On peut envisager l'utilisation d'un modèle électrostatique du type Bell-Onsager (19) : dès lors, on ne tient plus compte que des forces dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit ; on néglige en particulier les forces de dispersion qui jouent souvent un rôle important (49, 129, 130). Nous avons effectué un calcul selon ce modèle. Nous en discuterons les résultats.

A) POTENTIEL D'INTERACTION D'UN OSCILLATEUR DIATOMIQUE AVEC LE MILIEU ENVIRONNANT DANS LE CADRE DU MODELE DE BELL-ONSAGER

L'énergie d'interaction d'une distribution de charges avec un diélectrique peut se calculer à partir de la relation :

$$W = -\frac{1}{8\pi} \int E_v (D_s - E_s)\, d\,V \qquad (I.\,1)$$

où E_s et D_s sont le champ et l'induction en présence du diélectrique et E_v le champ en l'absence du diélectrique (19).

On peut appliquer cette relation au cas d'un dipôle situé au centre d'une cavité creusée dans un diélectrique. L'intégrale est nulle à l'intérieur de la cavité et elle est donc applicable même si dans cette cavité les charges sont ponctuelles (19).

Si le dipôle est un oscillateur on peut exprimer son moment par la relation :

$$\mu = \mu_o + \mu_t$$

μ_o est le moment permanent et μ_t la partie variant avec le temps, c'est-à-dire dépendant de la coordonnée de vibration.

Les champs E_v et E_s créés par le dipôle dans le vide et dans le diélectrique résultent donc de deux termes, l'un fixe, et l'autre variable :

$$E_v = E_{vo} + E_{vt}$$

$$E_s = E_{so} + E_{st}$$

les indices o et t symbolisent respectivement la partie fixe et la partie variable de chaque terme.

Si ε est la constante diélectrique statique du milieu et si nous assimilons la constante diélectrique à la fréquence des oscillations du dipôle au carré n^2 de l'indice de réfraction du milieu, on peut écrire (19) :

$$E_{so} = \frac{3}{2\varepsilon + 1} E_{vo} \quad ; \quad E_{st} = \frac{3}{2n^2 + 1} E_{vt}$$

et

$$D_{so} = \varepsilon E_{so} \quad ; \quad D_{st} = n^2 E_{st}$$

En reportant ces diverses expressions dans l'intégrale (I-1) :

$$W = -\frac{1}{8\pi}\int\left[E_{vo}^2\,\frac{3(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} + E_{vo}\,E_{vt}\,\frac{3(n^2-1)}{2n^2+1} + E_{vo}\,E_{vt}\,\frac{3(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} + E_{vt}^2\,\frac{3(n^2-1)}{2n^2+1}\right] dV \qquad (I\text{-}2)$$

On doit exprimer les champs en fonction des moments μ_o et μ_t, de la distance r du dipôle au point où l'on considère le champ et de l'angle θ entre r et le dipôle ; la différencielle du volume doit être également exprimée en fonction de r et de θ. La première partie de l'intégrale s'écrit alors (19) :

$$-\frac{1}{8\pi}\int E_{vo}^2\,\frac{3(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\,dV$$

$$= -\frac{1}{8\pi}\,\frac{3(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\int_a^\infty\int_o^\pi \frac{3\cos^2\theta+1}{r^6}\,\mu_o^2\,2\pi r^2\sin\theta\,dr\,d\theta$$

$$= -\frac{1}{4}\,\frac{3(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\,\mu_o^2\int_a^\infty\frac{dr}{r^4}\int_o^\pi(3\cos^2\theta+1)\sin\theta\,d\theta$$

$$= -\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\,\frac{\mu_o^2}{3a^3}$$

où a est le rayon de la cavité.

On peut calculer d'une façon analogue chacun des autres termes de l'expression (I-2) et on obtient comme énergie du dipôle dans la cavité sphérique :

$$W = -\frac{(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\left(\frac{\mu_o^2}{a^3}+\frac{\mu_o\mu_t}{a^3}\right) - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\left(\frac{\mu_t^2}{a^3}+\frac{\mu_o\mu_t}{a^3}\right)$$

en posant $\frac{1}{a^3}\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} = f(\varepsilon)$ et $\frac{1}{a^3}\,\frac{n^2-1}{2n^2+1} = f(n^2)$

$$W = -(\mu_o^2+\mu_o\mu_t)\,f(\varepsilon) - (\mu_t^2+\mu_o\mu_t)\,f(n^2)$$

Notons que Pullin (121, 122) a obtenu une expression semblable en exprimant le potentiel perturbateur par la relation $W = -\frac{1}{2}\,\mu R$, où R est le champ en retour créé par le dipôle.

B) CALCUL DES PERTURBATIONS DE FREQUENCE

Si le dipôle est une molécule diatomique X-Y, son potentiel est :

$$V = V_o + W$$

V_o est le potentiel de la molécule à l'état isolé qui peut s'écrire :

$$V_o = \frac{1}{2} k\, q^2 + \frac{1}{6} g\, q^3 + \ldots\ldots$$

où q est l'élongation de la liaison X-Y, k la constante de force et g la constante d'anharmonicité. En exprimant W par la relation

$$W = W_o + W' q + \frac{1}{2} W'' q^2 + \ldots\ldots \qquad (I.3)$$

et en admettant que les déplacements des fréquences harmoniques sont suffisamment petits quand on passe du vibrateur non perturbé de fréquence ω_o au vibrateur perturbé pour être reliés à la variation de constante de force par la relation :

$$\frac{\Delta \omega}{\omega_o} = \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k}$$

le calcul (10) conduit à l'expression :

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = -\frac{1}{2k}\left[W'' - g \frac{W'}{k}\right] \qquad (I.4)$$

En posant $\mu_t = \mu_t' q + \frac{1}{2} \mu_t'' q^2 + \ldots\ldots$

l'expression de W donnée plus haut devient :

$$W = -\left[\mu_o^2 + \mu_o\left(\mu_t' q + \frac{1}{2}\mu_t'' q^2 + \ldots\ldots\right)\right] f(\varepsilon) - \left[\left(\mu_t' q + \frac{1}{2}\mu_t'' q^2 + \ldots\right)^2 + \mu_o\left(\mu_t' q + \frac{1}{2}\mu_t'' q^2 + \ldots\right)\right] f(n^2)$$

Par identification avec la relation (I. 3), on tire :

$$W' = -\left[\mu_o \mu_t' f(\varepsilon) + \mu_o \mu_t' f(n^2)\right]$$

$$W'' = -\left[\mu_o \mu_t'' f(\varepsilon) + (2\mu_t'^2 + \mu_o \mu_t'') f(n^2)\right]$$

On en déduit :

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{1}{2k}\left[\mu_o \mu_t'' f(\varepsilon) + (2\mu_t'^2 + \mu_o \mu_t'') f(n^2) - \frac{g}{k}\left(\mu_o \mu_t' f(\varepsilon) + \mu_o \mu_t' f(n^2)\right)\right]$$

ou

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \left[\frac{\mu_t'^2}{k} + \frac{\mu_o \mu_t''}{k} - \frac{g \mu_o \mu_t'}{k^2}\right] f(n^2) + \frac{1}{2}\left[\frac{\mu_o \mu_t''}{k} - \frac{g \mu_o \mu_t'}{k^2}\right]\left[f(\varepsilon) - f(n^2)\right]$$

et en supposant $\mu'_t = O$

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \left[\frac{\mu'^2_t}{k} - \frac{g \mu_o \mu'_t}{k^2} \right] f(n^2) - \left[\frac{g \mu_o \mu'_t}{2 k^2} \right] \left(f(\varepsilon) - f(n^2) \right)^* \qquad (I.5)$$

Dans cette expression, le premier terme traduit l'effet de polarisabilité du solvant, le second celui de sa polarité.

On sait que la fréquence de la transition ν_{01} d'une vibration peut s'écrire $\nu_{01} = \nu = \omega - 2 \omega x$ où ωx est le coefficient d'anharmonicité. En négligeant les variations de ce dernier terme, on peut assimiler $\frac{\Delta \omega}{\omega}$ aux perturbations relatives de fréquence $\frac{\Delta \nu}{\nu}$ observées pour une molécule diatomique, la fréquence ν étant celle du gaz. On peut également, en première approximation, appliquer la relation (I. 5) à la fréquence de valence d'un groupement X-Y d'une molécule polyatomique ; μ_o est alors le moment dipôlaire de la molécule et μ'_t sa dérivée par rapport à la coordonnée de vibration considérée.

C) CONSEQUENCES DU MODELE

On déduit de l'expression (I. 5) les conséquences suivantes :

1° - Quand le moment permanent μ_o du soluté est nul, les perturbations des fréquences dans tous les solvants sont proportionnelles à l'expression $(n^2 - 1) / a^3 (2 n^2 + 1)$.

2° - Quand le moment permanent du soluté est différent de zéro, il y a un effet de polarité des solvants. En outre, les perturbations de fréquence croissent en première approximation avec le moment permanent du soluté.

---

* Buckingham a effectué un calcul des perturbations de fréquence en considérant que l'effet de la polarisabilité des solvants polaires était négligeable (23). Cette approximation, qui n'est pas justifiée par la commodité des calculs, nous semble assez contestable. D'une part, pour les solvants organiques polaires usuels, l'effet de polarisabilité est toujours important par rapport à l'effet d'orientation. D'autre part, l'expression proposée par cet auteur pour les solvants polaires ne peut pas s'identifier à celle relative aux solvants non polaires quand $\varepsilon = n^2$.

3° - Si $g < 0$ et $\mu'_t > 0$, ce qui est le cas de la plupart des vibrateurs diatomiques isolés, l'effet de la polarité du solvant s'ajoute à celui de la polarisabilité. Il n'en est plus de même si $\mu'_t < 0$. Dans le premier cas, les perturbations relatives de fréquence $(\nu_o - \nu) / \nu_o$ sont toujours positives.

4° - Si l'on compare les perturbations relatives de fréquence de deux oscillateurs dans une série de solvants non polaires, on prévoit une relation linéaire ; en effet, le deuxième terme de l'expression (I. 5) est nul, car $n^2 = \epsilon$. Si l'on fait cette comparaison en considérant simultanément les solvants non polaires et les solvants polaires, il ne peut y avoir dans le cas général de relation simple. Cependant, pour deux oscillateurs homologues, les valeurs entre crochets de l'expression (I. 5) peuvent être proportionnelles et l'on retrouve alors une relation approximativement linéaire.

5° - Les perturbations relatives sont indépendantes de la masse réduite du vibrateur ; on prévoit en particulier qu'elles seront les mêmes pour un vibrateur XH et un vibrateur XD, conclusion d'ailleurs en accord avec d'autres travaux tant théoriques (23) qu'expérimentaux (65).

On ne peut attendre un accord quantitatif entre l'expression (I. 5) et les données expérimentales. En effet, pour établir cette relation, nous avons négligé d'une part les forces de dispersion et d'autre part les interactions spécifiques entre le soluté et le solvant. En outre, le choix du rayon de la cavité est toujours un peu arbitraire.

Néammoins, nous allons montrer que les conclusions théoriques précédentes sont vérifiées par nos résultats expérimentaux qui trouvent de ce fait, une interprétation au moins qualitative.

CHAPITRE II

INTERPRETATION DES PERTURBATIONS DE FREQUENCES ν(XH) DE QUELQUES VIBRATEURS PEU POLAIRES PAR EFFET DES SOLVANTS

Les fréquences ν(SiH) des silanes et ν(GeH) des germanes ont été étudiées en solution ou à l'état gazeux (81, 106, 107, 124, 134, 145) : il est apparu qu'elles dépendaient des propriétés électroniques des substituants de l'atome Si ou Ge (107, 134, 145). Les fréquences ν(SnH) de trialkylstannanes et du triphénylstannane dans quelques solvants ont été mesurées par Kriegsmann et Ulbricht (82), cependant l'étude a été limitée par l'instabilité des stannanes. Enfin Adams a étudié les vibrations de valence ν(MH) d'hydrures métalliques complexes dont l'atome M est le platine ou l'iridium ou le ruthénium (1) : les effets des solvants sur les fréquences sont différents selon que la liaison MH se place en position cis ou en position trans par rapport à une liaison polaire comme la liaison M-Cl. Aucune de ces études n'a été effectuée en vue d'une analyse approfondie des effets intermoléculaires.

L'objet de ce chapitre est d'analyser les perturbations des fréquences de valence de quelques groupements XH peu polaires à l'aide de la théorie développée plus haut. Dans ce but nous avons étudié les effets de solvant sur les vibrations ν(CD) du méthyl-2-propane (D_2), ν(SiH) des triméthyl-, triéthyl-, triphényl- et trichloro-silanes.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nos mesures de fréquences sont réunies sur le tableau I-1. Nous exposerons d'abord nos résultats concernant l'effet des solvants sur la fréquence ν(CD) du méthyl-2-propane (D_2), puis sur la fréquence ν(SiH) du triméthylsilane et du triéthylsilane et enfin sur la fréquence ν(SiH) du triphényl-

TABLEAU I - 1 - Fréquences ν(CD) du deutério-2-méthyl-2-propane et ν(SiH) des triméthyl-, triéthyl-triphényl-, trichloro-silanes en solution.

N°	SOLVANTS	$(CH_3)_3CD$ ν(CD)	$(CH_3)_3SiH$ ν(SiH)	$(C_2H_5)_3SiH$ ν(SiH)	$(C_6H_5)_3SiH$ ν(SiH)	Cl_3SiH ν(SiH)
	Gaz	2152	2132	2110,5	2134,5	2260
1	Trifluoro-1,1,2-trichloro-1,2,2-éthane	2148		2100,5	2128,5	2257,5
2	Hexane	2146,5	2120	2103	2130	2256,5
3	Tétrachlorure de carbone	2146	2117	2098,5	2127,5	2255,5
4	Tétrachlorure d'étain			2097,5	2128,5	2256,5
5	Sulfure de carbone		2114	2096 (α)	2124 (β)	2252,5
6	Iodure de méthyle	2143 (α)		2093,5 (α)	2126 (β)	2257,5
7	Iodocyclohexane	2144				
8	Chlorure de méthylène	2146				
9	Bromure de méthylène	2143,5		2092	2128	2259,5
10	Iodure de méthylène		2101	2086 (α)	2123 (α)	2255,5
11	Chloroforme	2146		2096	2132,5	2260
12	Bromoforme	2143	2104,5	2090	2127 (α)	2257,5
13	Benzène	2146,5	2112	2096	2125,5	2260
14	Mésitylène	2146		2098,5	2126 (β)	2258,5
15	1-méthylnaphtalène	2144				
16	Iodobenzène	2143 (α)				
17	Nitrométhane			2095	2133 (α)	2273 (β)
18	Acétonitrile	2148 (α)		2095	2132 (α)	2272 (β)
19	Ether isopropylique	2145,5		2099	2127,5	2258
20	Dioxanne	2145 (α)	2109,5	2095 (α)	2126 (β)	2267 (β)
21	Acétone		2111,5	2095 (β)	2125 (β)	2267 (β)
22	Butanol	2146		2101	2126,5	
23	Parachlorophénol			2094 (α)	2129 (α)	2256 (β)
24	Triéthylamine	2146	2118	2101,5		

L'incertitude sur les fréquences exprimées en cm^{-1} est habituellement de 1 cm^{-1} sauf pour les valeurs marquées :

(α) : incertitude de 2 cm^{-1}, (β) : incertitude de 3 cm^{-1}.

silane et du trichlorosilane.

A) FREQUENCES ν(CD) DU METHYL-2-PROPANE (D_2)

Comme on peut le voir sur le tableau I-1, les fréquences ν(CD) sont toujours plus basses pour les solutions que pour l'état gazeux ; de plus elles varient peu d'un solvant à l'autre. D'autre part, les solvants accepteurs de proton n'abaissent pas de façon notable la fréquence ν(CD) : à titre d'exemple notons que dans l'acétonitrile et dans le solvant inerte trifluoro-1,1,2-trichloro-1,2,2-éthane ou que dans la triéthylamine et dans l'hexane les fréquences ν(CD) sont les mêmes. Cette observation montre que le méthyl-2-propane (D_2) ne forme pas de liaison par son atome D avec les accepteurs de protons.

La polarité de la molécule de méthyl-2-propane (D_2) est faible puisqu'elle n'est que de 0,13 Debye (98). Dans ce cas, comme le laisse prévoir la relation (I-5) du chapitre précédent, l'effet de polarisabilité des molécules de solvant sera la cause prépondérante des abaissements de fréquences. C'est bien ce que montre la figure I-1 A sur laquelle apparaît une relation linéaire entre $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ et l'expression $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$.

Rappelons que des résultats analogues ont été obtenus avec la vibration de valence asymétrique de la molécule apolaire CO_2 (67) et avec la vibration de valence antisymétrique ν(C=O) du dimère cyclique non polaire de l'acide acétique (89).

B) FREQUENCES ν(SiH) DU TRIMETHYLSILANE ET DU TRIETHYLSILANE

Les fréquences ν(SiH) du triméthylsilane et du triéthylsilane sont de nouveau plus basses pour les solutions que pour le gaz. Les perturbations sont cependant plus grandes que celles des fréquences ν(CD) du méthyl-2-propane (D_2) et sont nettement plus importantes dans les solvants polaires que dans les solvants non polaires (tableau I-1). Nous allons montrer tout d'abord que la formation de complexes moléculaires entre le triéthylsilane et les solvants polaires ne peut expliquer ce comportement. La comparaison directe des perturbations relatives de fréquence dans une série de solvants comprenant en particulier des accepteurs de proton montre que le groupement SiH du triéthylsilane se comporte d'une manière différente de celle d'un vibrateur $X^{-\delta} - H^{+\delta}$ (fig. I-2 A) : il n'existe donc pas de liaison hydrogène entre le tri-

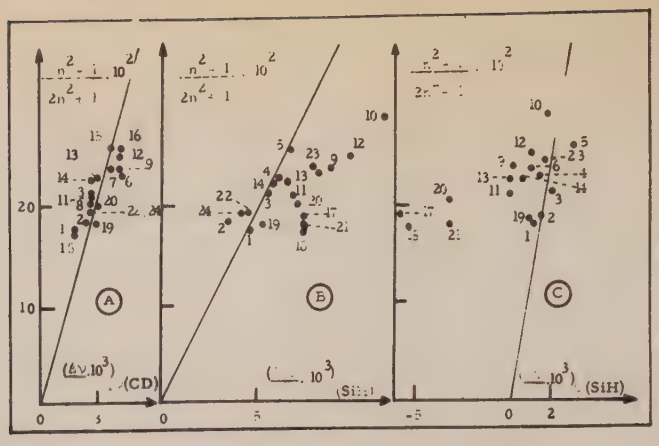

Fig. I-1 - Abaissements relatifs des fréquences et polarisabilité des solvants.

A : ν(CD) de $(CH_3)_3CD$

B : ν(SiH) de $(C_2H_5)_3SiH$

C : ν(SiH) de Cl_3SiH.

Numéros des solvants voir tableau I-1.

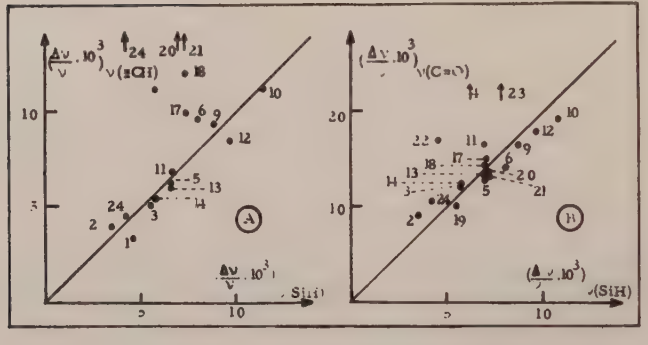

Fig. I-2 - Comparaison des abaissements relatifs de la fréquence ν(SiH) du triéthylsilane et

A : de ceux de la fréquence ν(≡CH) de l'heptyne-1 (62)

B : de ceux de la fréquence ν(C=O) de l'acétone (86).

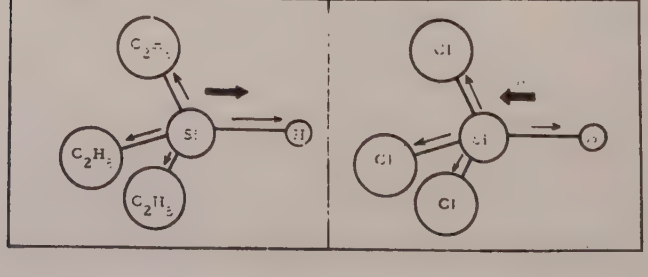

Fig. I-3 - Moments de liaison et moment total des molécules $(C_2H_5)_3SiH$ et Cl_3SiH.
Par convention les moments de liaison sont orientés vers la charge négative.

éthylsilane et les accepteurs de proton. Altshuller et Rosenblum (7) par des déterminations de moments dipolaires ont établi que, dans la liaison SiH du triéthylsilane, l'hydrogène était négatif par rapport au silicium, résultat d'ailleurs en accord avec la réactivité chimique des silanes (136). Le sens de la polarité de cette liaison est donc le même que celui de la liaison C=O d'une cétone. Néanmoins si l'on compare les abaissements relatifs des fréquences ν(SiH) et ν(C=O), l'observation de points situés bien à l'écart de la droite moyenne (fig. I-2 B) prouve qu'il n'existe pas non plus d'interaction localisée entre le groupement SiH et les accepteurs d'électron : par exemple la fréquence ν(C=O) de l'acétone est très perturbée par le tétrachlorure d'étain alors que rien d'analogue n'existe pour ν(SiH). Notons enfin que nos résultats expérimentaux ne permettent pas de déceler l'existence de complexes par l'atome de silicium entre les donneurs d'électrons et les trialkylsilanes comme sont capables d'en donner les tétrahalogénures de silicium (11).

Il faut alors faire intervenir uniquement les interactions dipolaires pour expliquer les différences d'effets des solvants non polaires et des solvants polaires. Le moment de la molécule de triéthylsilane est en effet de l'ordre de 0,6 Debye (7, 109) et l'on peut concevoir que le second terme de l'équation (I-5) n'est plus faible par rapport au premier. En accord avec cette interprétation, on voit que, si les solvants non polaires définissent bien une droite quand on compare les abaissements relatifs de fréquences et l'expression $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$, par contre les autres solvants s'en écartent, traduisant ainsi l'effet de polarité (fig. I-1 B). Cet effet tendant à abaisser la fréquence de valence implique que la valeur de μ'_t soit positive.

Dans la molécule de triéthylsilane, le moment dipolaire de la liaison SiH a été évaluée à 1 Debye (7) ; supérieur à chacun des moments des autres liaisons de la molécule et aussi à leur résultante, il impose son sens au moment dipolaire de la molécule (fig. I-3 A). Lors de la vibration ν(SiH), le moment de liaison μ_{SiH} est en première approximation le seul affecté. Si ce moment augmente avec la coordonnée de vibration, le moment total augmente aussi et μ'_t est bien supérieur à 0.

C) FREQUENCES ν(SiH) DU TRICHLOROSILANE ET DU TRIPHENYLSILANE

Dans les solvants non polaires, la fréquence ν(SiH) du trichlorosilane est plus faible qu'à l'état gazeux. Dans les solvants polaires,

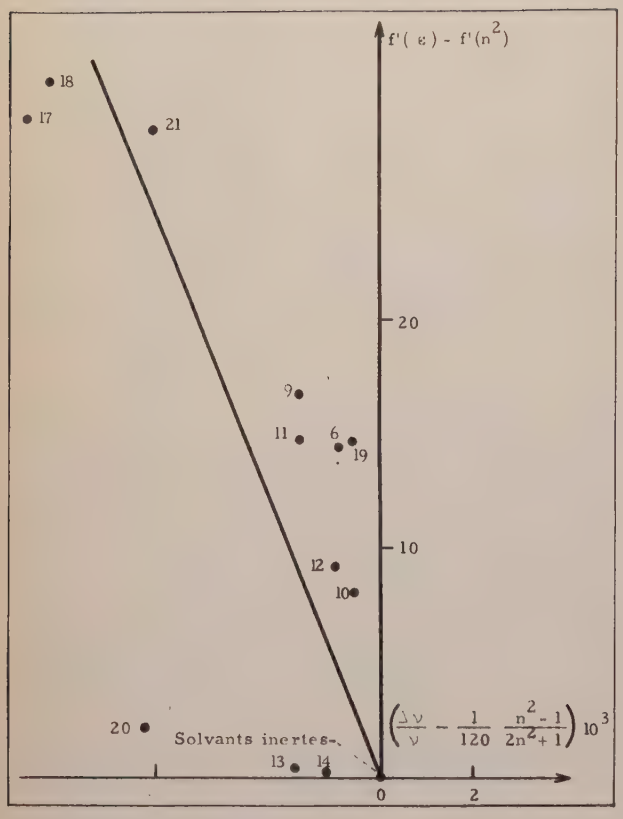

Fig. I-4 - Effet d'orientation des solvants polaires sur la fréquence ν(SiH) du trichlorosilane.

$$f'(\varepsilon)-f'(n^2) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\ 10^2.$$

Numéros des solvants voir tableau I-1.

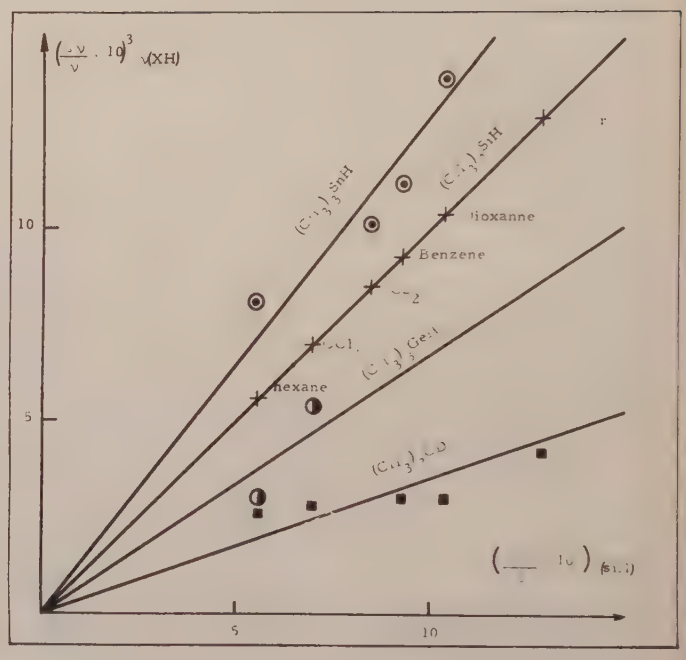

Fig. I-5 - Comparaison des effets de solvants sur les fréquences ν(XH) de diverses molécules $(CH_3)_3XH$.

elle tend à être plus élevée que dans les premiers et peut être même supérieure à la fréquence du gaz, contrairement à ce qui est habituellement observé avec des vibrateurs isolés. Pour le triphénylsilane, on note des fréquences ν(SiH) plus grandes dans certains composés polaires que dans les solvants non polaires.

La formation de complexes moléculaires entre le trichlorosilane et les solvants polaires ne peut expliquer ce comportement. S'il existait en effet une association par l'atome H, il en résulterait sans doute un abaissement de la fréquence ν(SiH) et une variation de l'intensité de la vibration selon la nature du solvant, or nous avons pu constater que l'intensité était toujours voisine de 5000 litre . mole^{-1} cm^{-2}. On sait d'autre part que certains tétrahalogénures métalliques sont capables de se lier aux donneurs d'électron par l'intermédiaire de leur atome de métal (11) : on ne peut étendre ce résultat au trichlorosilane, car nous avons trouvé les fréquences ν(C=O) de cétone à la même position dans le tétrachlorure de carbone et dans le trichlorosilane.

Pour expliquer les effets de solvants sur la vibration de valence ν(SiH) du trichlorosilane on doit faire alors intervenir uniquement les interactions dipôle-dipôle. Le moment dipolaire du trichlorosilane est en effet de 0,85 Debye(109). Sur la figure I- 1 C, on voit que dans les solvants inertes les abaissements relatifs augmentent dans le même sens que l'expression $(n^2-1)/(2n^2+1)$ de sorte que l'on peut définir une droite de laquelle s'écartent les points représentatifs des solvants polaires. Sur la figure I-4, nous avons comparé les écarts à la droite définie précédemment à l'expression $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$; de l'évolution générale s'éloignent les points représentant les carbures aromatiques apolaires mais anisotropes et le dioxanne apolaire par compensation. Ces deux graphiques mettent en évidence l'effet de polarité, mais contrairement à ce que nous avions observé pour le triéthylsilane, cet effet tend à élever la fréquence de valence.

L'équation (I-5) peut rendre compte de nos résultats, si μ_t' est inférieur à zéro et si $\frac{\mu_t'}{k}$ est supérieur à $\frac{g\,\mu_o\,\mu_t'}{k^2}$.

La réactivité chimique de la molécule Cl_3SiH permet de penser que l'hydrogène est négatif par rapport au silicium (25). Même si l'on admet un moment de liaison μ_{SiH} de l'ordre de 1 Debye, comme dans le triéthylsilane, il est probable que les liaisons SiCl sont plus polaires que les

liaison SiH. Le sens du moment dipolaire de la molécule est orienté comme l'indique la figure I-3B. Lors de la vibration ν(SiH), le moment de liaison μ_{SiH} est pratiquement le seul affecté. Si ce moment augmente avec la coordonnée de vibration, le moment total diminue et μ' est bien plus petit que zéro.

Une explication analogue peut être donnée aux résultats que nous avons obtenus avec le triphénylsilane.

Ces considérations permettent de prévoir un effet de solvants différent pour une fréquence de valence ν(XY) selon que le moment de liaison XY est de même sens ou de sens opposé au moment total de la molécule. On comprend ainsi les résultats de Hallam et Ray (55) sur les vibrations de valence du phosgène. Les fréquences $\nu(CCl_2)$ antisymétriques dans les solvants polaires sont plus élevées que dans les solvants non polaires alors qu'il n'en est pas de même si l'on considère les vibrations ν(CCl) d'un dérivé halogéné de carbure aliphatique. L'influence des solvants sur la vibration ν(C=O) est au contraire analogue à celle que l'on observe habituellement. Dans le phosgène le moment résultant des liaisons CCl est de sens opposé au moment total dont l'orientation est imposée par la forte polarité du groupement C=O. Ces conclusions peuvent éclaircir également les résultats d'Adams (1) concernant l'influence des solvants sur les fréquences de valence ν(MH) de quelques hydrures métalliques.

<u>En résumé</u> :

Les fréquences ν(CD) du méthyl-2-propane (D_2), ν(SiH) des triméthyl-, triéthyl-, triphényl- et trichloro-silanes ont été mesurées dans une série de solvants. Les perturbations observées sont conformes aux conclusions théoriques dégagées dans le premier chapitre. Deux cas sont particulièrement intéressants : celui de la molécule très peu polaire de méthyl-2-propane (D_2) pour laquelle l'effet de polarisabilité des solvants est prépondérant et celui deu trichlorosilane qui présente des effets inhabituels, le dipôle SiH étant de sens opposé au moment total de la molécule.

CHAPITRE III

COMPARAISON DES EFFETS DE SOLVANTS SUR LES FREQUENCES ν(MH) DES MOLECULES $(CH_3)_3$ MH

Ayant étudié dans différents solvants les variations des fréquences ν(MH) des dérivés de formule $(CH_3)_3MH$ des éléments C et Si, il nous a semblé intéressant de comparer nos résultats aux quelques données de la littérature sur les dérivés homologues du germanium et de l'étain (82, 106, 107).

On sait que certaines des propriétés physiques des dérivés des éléments de la colonne IV a de la classification périodique varient selon l'ordre des éléments dans cette colonne (123, 128, 132), ainsi en est-il des fréquences de la vibration de valence ν(MH) (106) ou des moments dipôlaires des composés $(CH_3)_3MH$ (98, 117, 149). Par contre, la comparaison de propriétés chimiques des dérivés organo-métalliques suggère le classement C, Ge, Si, Sn (51, 152). Ces observations sont à la base de nombreuses discussions sur l'électronégativité des éléments de la colonne IV a (5, 6, 43).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rappelé dans le tableau I-2 nos mesures des fréquences ν(CD) et ν(SiH) des molécules $(CH_3)_3CD$ et $(CH_3)_3SiH$ dans quelques solvants ; nous y avons ajouté les fréquences ν(SnH) et ν(GeH) des molécules $(CH_3)_3SnH$ et $(CH_3)_3GeH$ déterminées par d'autres auteurs (82, 106, 107).

Signalons que Kriegsmann et Ulbricht avaient mentionné pour $(CH_3)_3SnH$ gazeux deux absorptions intenses à 1848 et 1860 cm^{-1}. Nous pensons que ces deux valeurs doivent correspondre aux maximums P et R de la bande ν(SnH) à l'état gazeux. En effet la différence des deux fréquences et les distances Δ_{PR} des divers composés $(CH_3)_3MH$ varient de façon très régulière en fonction des fréquences ν(MH). Nous déduisons en conséquence que la

TABLEAU I-2 - Fréquences ν(XH)(D) des molécules $(CH_3)_3CD$, $(CH_3)_3SiH$, $(CH_3)_3GeH$ et $(CH_3)_3SnH$ à l'état gazeux et dans divers solvants.

SOLVANTS	$(CH_3)_3$ CD ν(CD)(a)	$(CH_3)_3$SiH ν(SiH)(a)	$(CH_3)_3$GeH ν(GeH)(b)	$(CH_3)_3$SnH ν(SnH)(c)
Gaz	2152	2132	2037	1848 1860
Hexane	2146,5	2120	2031*	1839
Tétrachlorure de carbone	2146	2117		
Sulfure de carbone		2114		1835
Bromoforme	2143	2104,5		
Benzène	2145,5	2112		1833
Dioxanne	2145	2109,5		1828

* Fréquence ν(GeH) du triméthylgermane dans l'heptane.
(a) Fréquences mesurées par nous-mêmes.
(b) Fréquences données dans la référence 106.
(c) Fréquences données dans la référence 82.

fréquence ν(SnH) doit correspondre à la valeur moyenne de ces deux nombres et nous l'évaluons à 1854 cm^{-1}.

La fréquence ν(GeH) du triméthylgermane à l'état gazeux et dans l'heptane a été mesurée par Mathis et ses collaborateurs (106, 107) ; nous avons supposé qu'elle était la même dans l'hexane que dans l'heptane et en outre à partir des données relatives à d'autres trialkylgermanes, nous avons évalué la fréquence du triméthylgermane en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Pour le méthyl-2-propane, on connaît seulement la fréquence ν(CH) à l'état gazeux (84). Nous avons admis que les perturbations relatives de fréquence sont les mêmes que celles de la vibration ν(CD) du groupement CD de la molécule $(CH_3)_3CD$.

DISCUSSION

Sur la figure I-5, sont comparés les abaissements relatifs de la fréquence ν(SiH) du triméthylsilane à ceux des fréquences ν(SnH), ν(GeH)

et ν(CD) des molécules $(CH_3)_3SnH$, $(CH_3)_3GeH$ et $(CH_3)_3CD$. Pour chaque vibrateur on peut définir une droite moyenne passant par l'origine.

On constate que la pente de ces droites augmente quand on passe du dérivé du carbone à celui du germanium, du silicium et de l'étain.

Cet ordre est aussi celui que l'on déduit de l'étude des propriétés chimiques des composés organométalliques mais pas celui des fréquences ν(MH) ou des moments dipolaires des molécules $(CH_3)_3MH$ à l'état gazeux. Ceci est à rapprocher des perturbations des fréquences ν(OH) des molécules $(C_6H_5)_3MOH$ associées par liaison hydrogène : la fréquence ν(OH) du composé silicié est en effet plus abaissée que celle de $(C_6H_5)_3GeOH$ elle-même plus abaissée que celle de $(C_6H_5)_3COH$ (108, 153).

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Nous avons étudié les effets de solvants sur les fréquences de vibration de valence de quelques groupements diatomiques XH ou XD peu polaires. Nos données expérimentales ont été confrontées aux résultats obtenus par un calcul que nous avons effectué.

Nous avons examiné les vibrateurs XH ou XD des molécules $(CH_3)_3CD$, $(CH_3)_3SiH$, $(C_2H_5)_3SiH$, $(C_6H_5)_3SiH$ et Cl_3SiH. Leurs fréquences dépendant fortement de la nature du solvant et de la nature du vibrateur : signalons qu'ainsi la fréquence ν(SiH) du trichlorosilane en solution est dans certains cas supérieure à celle du gaz alors que rien de semblable n'a été observé pour les autres vibrateurs XH.

Le modèle d'un dipôle oscillant situé au centre d'une cavité sphérique creusée dans un diélectrique continu rend compte qualitativement de tous les effets de solvants rencontrés dans cette étude . Quand la molécule de soluté est apolaire, l'effet des solvants sur les fréquences ν(XH) ne dépend que de leur polarisabilité, tandis que, lorsque la molécule de soluté est polaire, il faut tenir compte à la fois de la polarité et de la polarisabilité des solvants. En outre, le modèle permet de prévoir des effets inhabituels de solvants sur les fréquences de valence ν(XY), comme celui observé avec le trichlorosilane, chaque fois qu'un allongement de la liaison XY entraîne une diminution du moment total de la molécule.

Nous avons enfin comparé les variations sous l'influence des forces intermoléculaires des fréquences ν(MH) des molécules $(CH_3)_3MH$, M étant un atome de la colonne IV a de la classification périodique. Ces variations permettent, comme certaines propriétés chimiques, de classer les éléments M dans l'ordre C, Ge, Si, Sn.

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LE SPECTRE INFRAROUGE DES CHLOROFORMES $CHCl_3$ ET $CDCl_3$. PERTURBATIONS DU CHAMP DE FORCE ET DES MOMENTS DE LIAISON

Nous avons déjà noté que de nombreuses études concernent l'influence des solvants sur les vibrations de valence d'un groupement diatomique. Par contre, les travaux relatifs aux vibrations de déformation de ces mêmes groupements sont beaucoup plus rares (65,118) ; il en est de même pour les effets de solvants sur plusieurs vibrations d'une même molécule (30,66,103).

Pour notre part, nous avons entrepris l'étude du spectre infrarouge des chloroformes en solution pour trois raisons. Tout d'abord dans ces molécules existe un vibrateur XH ou XD de faible polarité. Ensuite elles sont simples, leurs vibrations sont connues et se prêtent bien à un examen de l'effet des solvants. Enfin les groupements XH ou XD sont susceptibles de donner des liaisons hydrogène faibles avec l'accepteur de proton.

Dans un premier chapitre, nous allons décrire les effets de solvants sur l'ensemble des vibrations fondamentales des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$. Dans un second chapitre, nous analyserons le comportement des harmoniques des deux vibrations qui mettent essentiellement en jeu un mouvement de l'atome H ou D. Enfin dans les troisième et quatrième chapitres, nous tenterons d'évaluer à partir de nos résultats expérimentaux la perturbation du champ de force et les variations de moments de liaisons des molécules de chloroforme en solution.

CHAPITRE I

EFFET DES SOLVANTS SUR LES FREQUENCES ET LES INTENSITES DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DU CHLOROFORME ET DU DEUTERIOCHLOROFORME

Le spectre des deux variétés isotopiques de chloroforme $CHCl_3$ et $CDCl_3$ est bien connu ; les six vibrations fondamentales ont été attribuées sans ambiguité (tableau II - 1). Les vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 de type A_1

TABLEAU II - 1 - Fréquences des vibrations fondamentales de $CHCl_3$ et $CDCl_3$ liquides.

Vibrations	$CHCl_3$	$CDCl_3$
ν_1	3018,9	2256,0
ν_2	668,3	650,8
ν_3	365,9	366,5
ν_4	1215,6	908,3
ν_5	761,2	737,6
ν_6	262,0	262,0

Les fréquences exprimées en cm^{-1} sont celles données par Herzberg (56).

sont symétriques par rapport à l'axe ternaire des molécules. La première correspond principalement à un déplacement de l'atome H ou de l'atome D suivant la liaison CH ou la liaison CD ; les deux autres sont essentiellement la vibration de valence et de déformation des trois liaisons CCl. Les vibrations

TABLEAU II-2 - Fréquences et intensités des vibrations ν_1 du deutériochloroforme et du chloroforme en solution.

N°	SOLVANTS	$CDCl_3$		$CHCl_3$
		Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (a)
	Gaz	2264		3034
1	Trifluoro-1,1,2 trichloro-1,2,2-éthane	2257 (α)		
2	Hexane	2254		
3	Tétrachlorure de carbone	2253,5	190	3019
4	Tétrachlorure d'étain	2254,5	160	
5	Sulfure de carbone	2246	200	3008
6	Iodure de méthyle	2241,5	590	
7	Iodure de butyle	2241	620	
8	Bromure de méthylène	2247,5	480	
9	Iodure de méthylène	2238	530	
10	Chloroforme	2254,5	240	3020
11	Bromoforme	2247 (α)		
12	Benzène	2249,5	680	
13	Mésitylène	2248,5	1350	
14	Nitrométhane	2261	1100	
15	Nitropropane-1	2261	1150	
16	Nitropropane-2	2261	1000	
17	Ether éthylique	2244,5	3000	
18	Ether isopropylique	2238,5	3500	
19	Ether butylique	2243	2300	
20	Eucalyptol	2232	5000	
21	Tétrahydrofuranne	2246 (α)	3750	
22	Tétrahydropyranne	2245	3300	
23	Dioxanne	2249,5	2600	
24	Paraldéhyde	2250,5	2500	
25	Oxyde de propylène	2253	2400	
26	Epichlorhydrine	2256 (α)	1400	
27	Acétone	2253,5	2800	3020 *
28	Heptanone-4	2254,5	2800	
29	Méthyl-4 pentanone-2	2254	2800	
30	Cyclohexanone	2250	3250	
31	Valérophénone	2254	2500	
32	Butanol	2241 (α)	3200	
33	Parachlorophénol	2253 (α)		
34	Triéthylamine	2177 (δ)	8300	2906 (γ)
35	Tributylamine	2179 (δ)	3800	
36	Pyridine	2219 (γ)	5200	
37	Sulfure d'éthyle	2235 (α)	2000	
38	Tétrahydrothiophène	2231 (α)	2200	
39	Triéthylsilane	2252,5	270	

*Acétone d_6

(a) L'incertitude sur les fréquences est habituellement de ± 1 cm^{-1} sauf pour les valeurs marquées (α) incertitude de 2 cm^{-1}, (β) incertitude de 3 cm^{-1}, (γ) incertitude de 5 cm^{-1}, (δ) incertitude de 7 cm^{-1}.

(b) La comparaison des intensités exprimées en litre $mole^{-1}$ cm^{-2} dans les différents solvants peut être faite en admettant une incertitude de 15%.

ν_4, ν_5 et ν_6 de type E sont doublement dégénérées ; ν_4 correspond surtout à un mouvement de déformation angulaire de la liaison CH ou de la liaison CD, tandis que ν_5 et ν_6 sont respectivement des vibrations de valence et de déformation du groupement CCl_3 (56).

Il existe dans la littérature des études de l'influence des solvants sur la vibration de valence ν_1 du deutériochloroforme ; généralement la formation de liaison hydrogène entraîne une exaltation de l'intensité de la bande d'absorption, tandis que, contrairement à ce que l'on observe communément pour les vibrations de valence ν(XH) ou ν(XD) d'autres donneurs de proton, la fréquence n'est pas toujours abaissée (27, 28, 60, 72, 88, 101, 141). La vibration ν_4 du chloroforme ou du deutériochloroforme dans quelques solutions a aussi été étudiée (28, 34, 60, 88, 101, 141) ; si son intensité semble peu dépendre du solvant, il n'en est pas de même de sa fréquence qui s'élève par formation de liaison hydrogène. Enfin les quatre autres vibrations qui correspondent principalement à des mouvements du groupe CCl_3 n'ont fait l'objet que de travaux préliminaires (79, 95, 96, 155).

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons repris l'étude de l'influence des solvants sur l'ensemble des vibrations fondamentales des chloroformes.

Nos mesures expérimentales sont réunies dans les tableaux II-2, II-5, II-6, II-7, II-8, II-9. Nous exposerons d'abord nos résultats pour les vibrations ν_1 et ν_4 ; ensuite nous examinerons l'effet des solvants sur ν_2, ν_3, ν_5 et ν_6.

A) VIBRATIONS METTANT PRINCIPALEMENT EN JEU LE GROUPEMENT CH OU CD

1) Vibration ν_1

Nos résultats concernant ν_1 sont groupés sur le tableau II-2. Nous discuterons essentiellement les mesures obtenues pour $CDCl_3$ puisque la bande ν_1 de $CHCl_3$ dans les solvants hydrogénés ne peut généralement pas être examinée.

On note tout d'abord qu'en présence de solvants assez basi-

ques comme la pyridine, la fréquen ce ν_1 subit un abaissement notable. Une étude de la bande ν_1 dans des mélanges de pyridine et de tétrachlorure de carbone montre que cet abaissement de fréquence résulte de la formation d'un complexe $Cl_3CD...N$ (fig. II-1). Toutefois si l'on considère l'ensemble des solvants, on observe que les variations de la fréquence ν_1 ne suivent pas l'ordre généralement observé pour un vibrateur XH polaire. En effet, si pour le groupement OH du phénol par exemple la fréquence ν(OH) est toujours plus basse dans les accepteurs de protons que dans les solvants inertes (tableau II-3), pour ν_1 du deutériochloroforme, il n'en est pas de même : la fréquence ν_1 est

TABLEAU II-3 - Fréquences et intensités de la vibration ν(OH) du phénol dans quelques solvants.

Solvants	Fréquences	Intensités
Tétrachlorure de carbone	3611 ± 3	10000 ± 2000
Iodure de méthyle	2536 ± 14	23000 ± 3000
Nitrométhane	3510 ± 6	36000 ± 6000
Ether éthylique	3335 ± 4	65000 ± 10000
Ether butylique	3333 ± 4	63000 ± 10000

Valeurs tirées de la référence (31). Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités en $litre.mole^{-1}.cm^{-2}$.

peu différente dans l'hexane et dans les cétones ; dans les dérivés nitrés ou dans l'épichlorhydrine elle est même plus élevée que dans les solvants inertes. Il n'est donc pas possible par le seul examen de la fréquence ν_1 de conclure à la complexation du deutériochloroforme et de certains accepteurs de protons. D'autre part, comme l'ont déjà noté certains auteurs, l'intensité de la bande augmente considérablement en présence de tous les solvants accepteurs de proton ; ce phénomène est interprété comme la conséquence de la formation de liaison hydrogène (2, 3, 27, 28, 60, 72, 88, 101, 141). Avec les vibrateurs XH polaires on a trouvé également que la formation de liaison hydrogène entraîne une augmentation de l'intensité de la bande ν(XH) (118) ; néanmoins, comme

le montre le tableau où nous avons porté l'intensité de la bande ν(OH) du phénol dans quelques solvants, les variations d'intensité sont habituellement beaucoup plus faibles que celle que l'on met en évidence pour la bande ν_1 du deutériochloroforme.

Soulignons que pour l'heptyne-1 dont les propriétés acides sont très voisines de celles du chloroforme, on retrouve des variations de fréquence et d'intensité de la bande ν(≡CH) comparables à celles de la bande ν(OH) du phénol(63).

Les anomalies observées pour les fréquences de valence ν(CD) du deutériochloroforme ne semblent pas avoir d'interprétation simple. Peut-être y a-t-il une corrélation entre les effets observés et la présence de liaisons C-Cl polaires ; en effet, dans le cas de la molécule CDI_3 dont les liaisons C-I sont moins polaires que les liaisons C-Cl, les fréquences ν_1 sont plus abaissées par effet des solvants alors que les variations d'intensité sont moins fortes (tableau II-4). On pourrait également tenter de rapprocher les

TABLEAU II-4 - Fréquences et intensités de la vibration ν_1 du deutérioiodoforme dans divers solvants.

Solvants	Fréquences	Intensités
Tétrachlorure de carbone	2244	1000
Nitrométhane	2249	2400
Dioxanne	2236	
Acétone	2240	3900
Heptanone-4	2241,5	

Valeurs des fréquences et des intensités tirées de (88).
Incertitude sur les mesures de fréquence : 1 cm^{-1}.
La comparaison des intensités peut être faite en admettant une incertitude de 15%.

résultats sur la fréquence ν_1 du chloroforme de ceux que nous avons rapportés dans la première partie sur la fréquence ν(SiH) du trichlorosilane. Il faudrait

TABLEAU II-5 - Fréquences et intensités des vibrations ν_4 du deutériochloroforme et du chloroforme en solution.

N°	SOLVANTS	$CDCl_3$		$CHCl_3$	
		Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (a)	Intensités (b)
	Gaz	913		1219	
2	Hexane	908	13 000	1215,5	
3	Tétrachlorure de carbone	908,5	14 300	1216	
5	Sulfure de carbone	905,5	11 900	1217,5	3200
6	Iodure de méthyle	909,5	12 200		
7	Iodure de butyle	909,5	13 000	1216,5	
8	Bromure de méthylène	908,5	14 200		
9	Iodure de méthylène	905,5	13 200	1213	
10	Chloroforme	909	13 400	1215,5	3400
11	Bromoforme	907	13 600	1215	
12	Benzène	910,5	14 400	1218	
13	Mésitylène	910	14 600		
14	Nitrométhane (d)	913 (α)	11 900	1222 (β)	3700
15	Nitropropane-1 (d)	914 (β)			
16	Nitropropane-2 (d)	914 (β)			
17	Ether éthylique (d)	922,5 (α)		1239 (β)	
18	Ether isopropylique	924 (α)		1241 (β)	
		910,5 (α)			
19	Ether butylique	919 (α)	13 400		
		909			
20	Eucalyptol	924 (α)	15 000	1245 (γ)	
		908,5			
22	Tétrahydropyranne (d)	920 (α)			
23	Dioxanne (d)	919,5 (α)	13 900		
24	Paraldéhyde (d)	918 (α)			
25	Oxyde de propylène (d)	919,5			
26	Epichlorohydrine (d)	913 (β)			
27	Acétone (d)	920,5	10 800		
28	Heptanone-4 (d)	919 (α)	13 100		
32	Butanol	919 (α)	12 800		
		909,5 (α)			
34	Triéthylamine	938 (β)	12 000	1269 (γ)	
		908,5			
35	Tributylamine	928 (γ)	13 000		
		908,5			
36	Pyridine	923 (β)			
		912 (β)			
37	Sulfure d'éthyle (d)	913,5 (α)	12 200		
38	Tétrahydrothiophène (d)	913,5 (α)	12 300		
40	Acétonitrile (d)	917 (α)	13 900	1231 (β)	4800
41	Diméthylsulfoxyde (d)	927 (β)		1250 (β)	

(a) L'incertitude sur les fréquences est habituellement de $\pm 0,5$ cm^{-1} pour $CDCl_3$ et 1 cm^{-1} pour $CHCl_3$ sauf pour les valeurs marquées (α) incertitude de 1 cm^{-1}, (β) incertitude de 2 cm^{-1}, (γ) incertitude de 3 cm^{-1}.

(b) Mêmes conditions que pour les mesures portées sur le tableau II-2.

(d) Bande dissymétrique présentant vers les basses fréquences un épaulement.

toutefois admettre que, comme dans le trichlorosilane, l'hydrogène de la molécule $CHCl_3$ porte une charge négative.

2) Vibration ν_4

Nos résultats concernant ν_4 sont groupés sur le tableau II-5 Nous discuterons essentiellement des mesures obtenues pour $CDCl_3$, la vibration ν_4 de $CHCl_3$ ne pouvant être observée que dans un nombre limité de solvants hydrogénés.

Dans certains accepteurs de proton, le deutériochloroforme présente deux bandes ; dans d'autres, on n'en observe qu'une seule accompagnée vers les basses fréquences d'un épaulement. Cette observation déjà faite pour $CDCl_3$, ainsi que pour d'autres halogénoformes, a conduit à attribuer la bande de plus haute fréquence au vibrateur CH ou CD associé, l'autre au vibrateur libre (28, 34, 60, 88, 141). Notons qu'un comportement analogue a été observé pour les vibrations de déformation δ(XH) des groupements XH polaires (118). Dans de nombreux cas, une élévation de la fréquence ν_4 est suffisante pour permettre la mise en évidence directe de la formation de liaison hydrogène beaucoup plus facilement que par l'étude de la vibration ν_1 ; ceci est illustré par la figure II-2 où l'on voit les bandes ν_4 libres et associées du deutériochloroforme dans un mélange d'acétone et de sulfure de carbone, alors que les bandes ν_1 correspondantes sont presque à la même position et ne peuvent être distinguées. La fréquence de la bande associée varie avec l'accepteur de proton (tableau II-5) ; elle est d'autant plus élevée que l'intensité de la bande de valence devient plus forte (fig. II-3).

La fréquence de la bande libre du deutériochloroforme dans les solvants accepteurs de proton est toujours plus basse que celle observée à l'état gazeux contrairement à ce qui est constaté pour la bande associée. Dans les autres solvants, l'unique bande correspondant à des molécules non engagées dans les liaisons hydrogène a aussi une fréquence inférieure à celle de l'état gazeux (tableau II-5). On est ainsi conduit à distinguer pour la vibration ν_4 l'influence de la complexation qui tend à élever la fréquence et un effet du milieu lié sans doute à sa polarisabilité qui tend au contraire à l'abaisser.

Divers auteurs, pour quelques mélanges binaires ou ter-

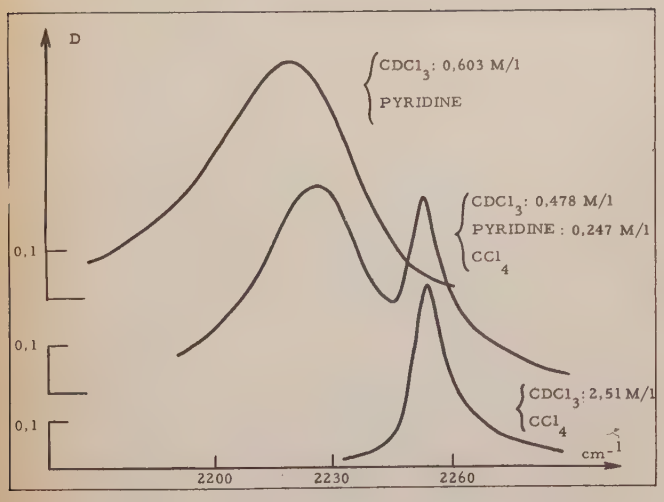

Fig. II-1 - Spectres de la vibration ν_1 du deutériochloroforme dans le tétrachlorure de carbone, la pyridine et un mélange pyridine-tétrachlorure de carbone.

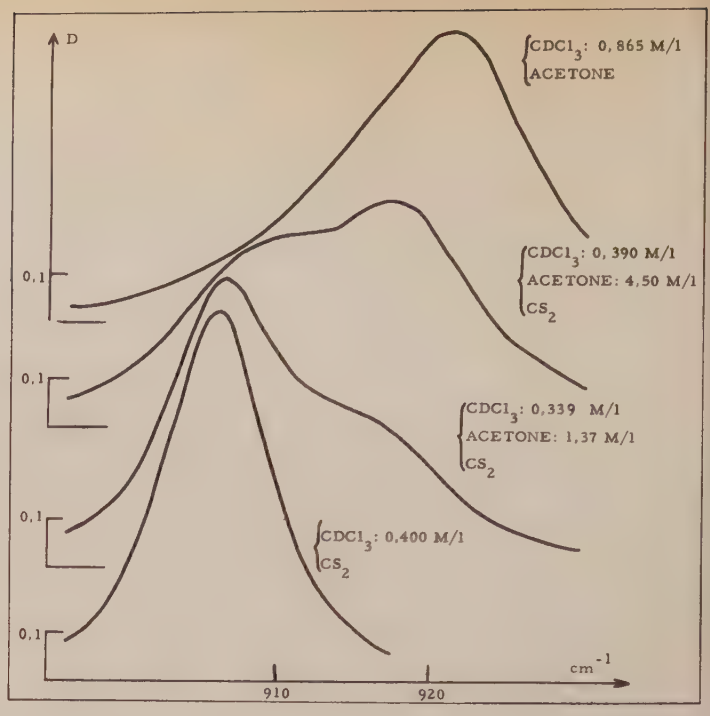

Fig. II-2 - Spectres de la vibration ν_4 du deutériochloroforme dans des mélanges de sulfure de carbone et d'acétone.

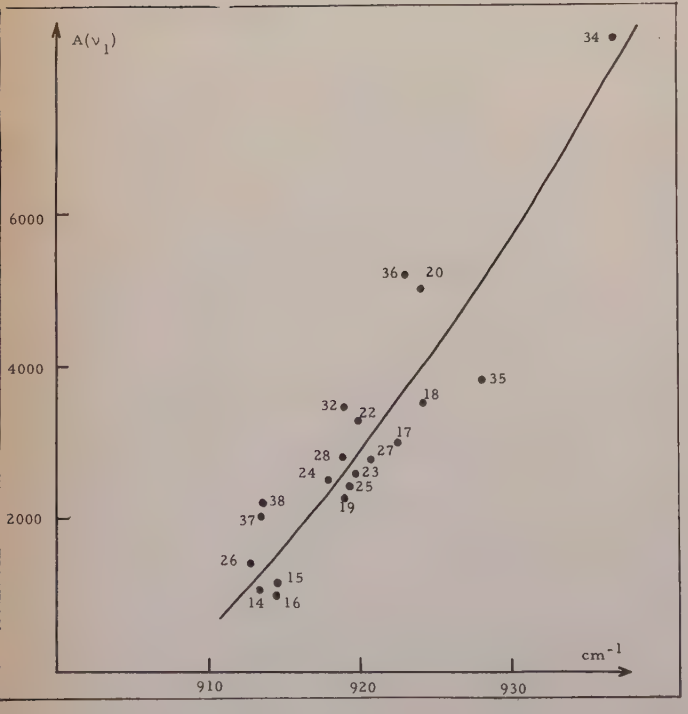

Fig. II-3 - Comparaison de l'intensité de la bande ν_1 et de la fréquence de la bande ν_4 du deutériochloroforme dans les accepteurs de protons.
Numéros des solvants, voir tableau II-1.
Unité d'intensité : litre. $mole^{-1}$. cm^{-2}.

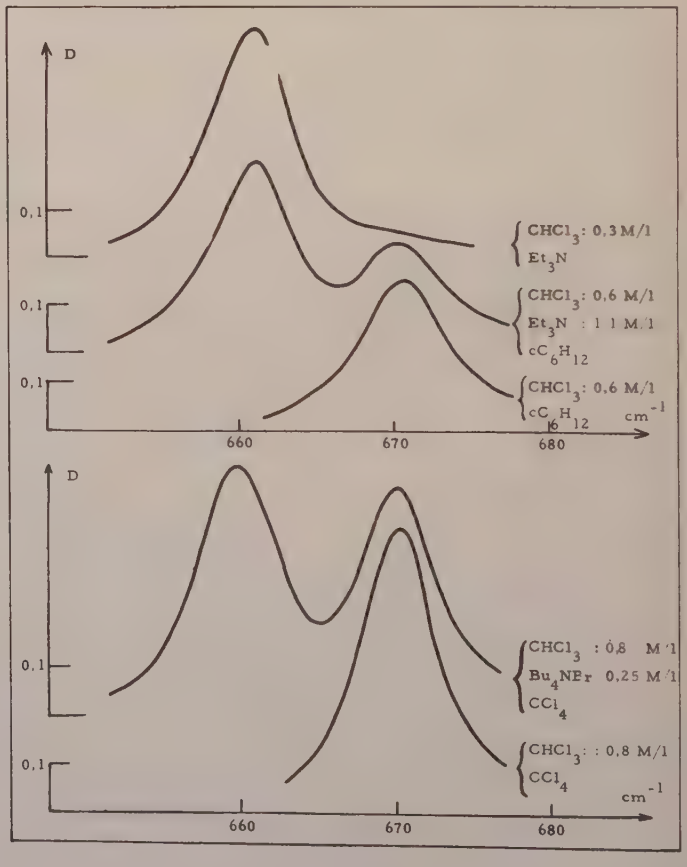

Fig. II-4 - Influence des accepteurs de protons sur le spectre de la vibration ν_2 du chloroforme.

naires, ont constaté que l'intensité du massif d'absorption ν_4 des halogénoformes variait peu (28, 60, 141). Nos mesures confirment ces résultats (tableau II-5). De façon générale, l'absorption ν_4 des molécules libres et associées reste donc très voisine, contrairement à ce qui est observé pour la vibration de valence.

Les conclusions que l'on peut tirer pour ν_4 de $CHCl_3$ sont analogues à celles que nous venons de donner pour $CDCl_3$; les perturbations de fréquence sont de même sens mais leurs variations relatives sont un peu plus fortes. Nous verrons par la suite que ce phénomène est lié au couplage mécanique des vibrations de groupe.

B) VIBRATIONS METTANT PRINCIPALEMENT EN JEU LE GROUPEMENT CCl_3

Dans les tableaux II-6, II-7, II-8 et II-9 sont réunies les fréquences ν_2, ν_3, ν_5 et ν_6 des molécules de chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ mesurées à l'état gazeux et dans une série de solvants. Pour l'état gazeux, certaines bandes d'absorption présentent un éclatement de la branche centrale lié à la présence de diverses variétés isotopiques de chloroformes provenant des chlores ^{35}Cl et ^{37}Cl (126) ; les fréquences données correspondent à la moyenne des fréquences des pics. Les quelques mesures sur les vibrations ν_2 et ν_5 signalées par divers auteurs (95, 96, 155) concordent, dans la limite des erreurs expérimentales, avec les nôtres.

1) Vibrations symétriques

A l'état dissous la fréquence ν_2 du chloroforme est toujours plus basse que celle du gaz (tableau II-6). Dans les solvants non polaires comme l'hexane, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, elle est peu perturbée et se trouve sensiblement à la même position.

Dans les solvants polaires, elle est par contre plus abaissée. La vibration ν_2 étant essentiellement liée au mouvement du groupement CCl_3, on pourrait penser que les perturbations de fréquence observées résultent d'une interaction dipôle-dipôle entre les molécules de solvant et les liaisons C-Cl. Dans cette hypothèse, on devrait enregistrer des effets plus importants avec les solvants très polaires comme les nitriles ou les cétones. Or le tableau II-6 montre que ces solvants ne sont pas les plus perturbateurs. Par

TABLEAU II -6 - Fréquences et intensités des vibrations ν_2 et ν_3 du chloroforme en solution.

SOLVANTS	ν_2		ν_3	
	Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (c)	Intensités (b)
Gaz	674,5		364,5 (β)	
Hexane	671	700	366	60
Cyclohexane	670,5	650	366	65
Tétrachlorure de carbone	670	850	366	75
Sulfure de carbone	669	800		
Iodure de butyle	668,5	950	365,5	90
Iodure de méthylène			365,5	90
Liquide pur	669,5		366,5	70
Benzène			365,5	110
Nitrométhane			368	120
Ether éthylique	667	1500	367	155
Ether isopropylique	666,5	1550	366,5	160
Eucalyptol	665,5	1700	365,5	190
Acétone	668 (α)	1450	367	130
Triéthylamine	661	2300	365,5	190
Pyridine			366,5	190
Acétonitrile	668,5	1200		
Tétrachlorure de carbone + bromure de tétrabutylammonium	659,5			

(a) Incertitude sur les fréquences de 0,5 cm^{-1} sauf pour la valeur marquée (α) incertitude de 1 cm^{-1}.
(b) Mêmes conditions que pour les mesures portées sur le tableau II-2.
(c) Incertitude sur les fréquences de 1 cm^{-1} sauf pour la valeur marquée (β) incertitude de 0,5 cm^{-1}.

contre, on remarque que les perturbations sont d'autant plus importantes que la basicité du solvant est plus grande. Avec les forts accepteurs de proton tels que le bromure de tétrabutylammonium et la triéthylamine, on arrive même à distinguer deux bandes ν_2 dans les mélanges ternaires : chloroforme + base + solvant non polaire (fig. II-4). Ceci suggère que la perturbation de la fréquence ν_2 provient de la formation de la liaison hydrogène qui se fait par l'intermédiaire du groupement CH. Brahms est arrivé à une conclusion analogue en spectroscopie Raman (21). La fréquence de la vibration ν_3 est par contre peu perturbée par les effets intermoléculaires.

Des résultats analogues sont obtenus pour les fréquences des vibrations ν_2 et ν_3 du deutériochloroforme (tableau II-7) et l'on observe des perturbations relatives identiques à celles du composés hydrogéné.

TABLEAU II-7 - Fréquences et intensités des vibrations ν_2 et ν_3 du deutériochloroforme en solution.

SOLVANTS	ν_2		ν_3	
	Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (c)	Intensités (b)
Gaz	655,5		362	
Hexane	652,5	750	363,5	75
Cyclohexane	652	800	363,5	70
Tétrachlorure de carbone	652	800	364	80
Sulfure de carbone	650,5	850		
Iodure de butyle	649,5	1000	363,5	105
Iodure de méthylène			363,5	105
Liquide pur	651		364,5	80
Benzène			363,5	115
Nitrométhane			366	130
Ether éthylique	647,5	1450	364,5	190
Ether isopropylique	647	1500	364,5	175
Eucalyptol	645	1800	363,5	190
Acétone	648	1450	365	155
Triéthylamine	641,5	2100	363	225
Pyridine			364,5	200
Acétonitrile	649,5	1200		
Tétrachlorure de carbone + bromure de tétrabutylammonium	640,5			

(a), (b), (c) : Mêmes précisions que pour les mesures portées sur le tableau II-6.

Aussi bien pour $CHCl_3$ que pour $CDCl_3$, les intensités des vibrations ν_2 et ν_3 sont sensiblement égales dans les solvants inertes (tableaux II-6 et II-7). Dans les accepteurs de proton, elles sont plus grandes et varient d'un solvant à l'autre : on constate qu'elles augmentent avec la basicité du solvant. Des constatations analogues avaient été déduites de l'étude de ν_1 ; les figures II-5 et II-6 montrent le parallélisme des variations d'intensité des vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 du deutériochloroforme.

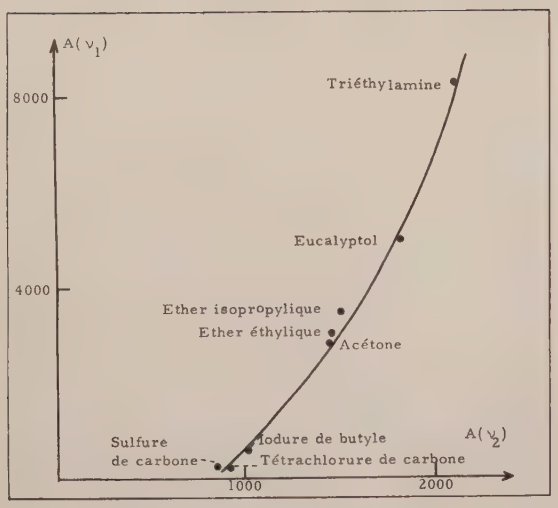

Fig. II-5 - Comparaison de l'intensité des bandes ν_1 et ν_2 du deutériochloroforme en solution. Unité : litre. mole^{-1}. cm^{-2}.

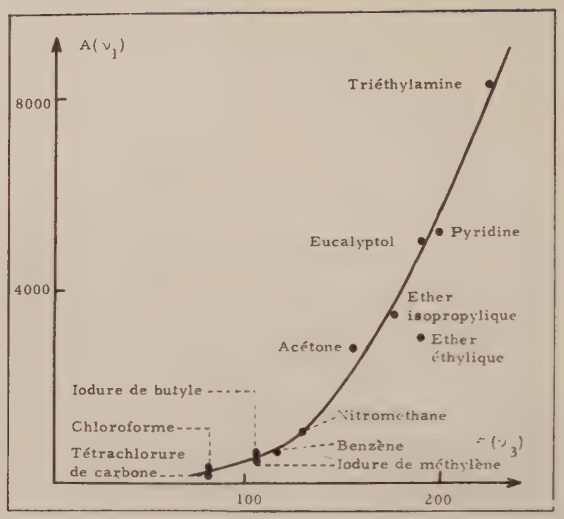

Fig. II-6 - Comparaison de l'intensité des bandes ν_1 et ν_3 du deutériochloroforme en solution. Unité : litre mole^{-1}. cm^{-2}.

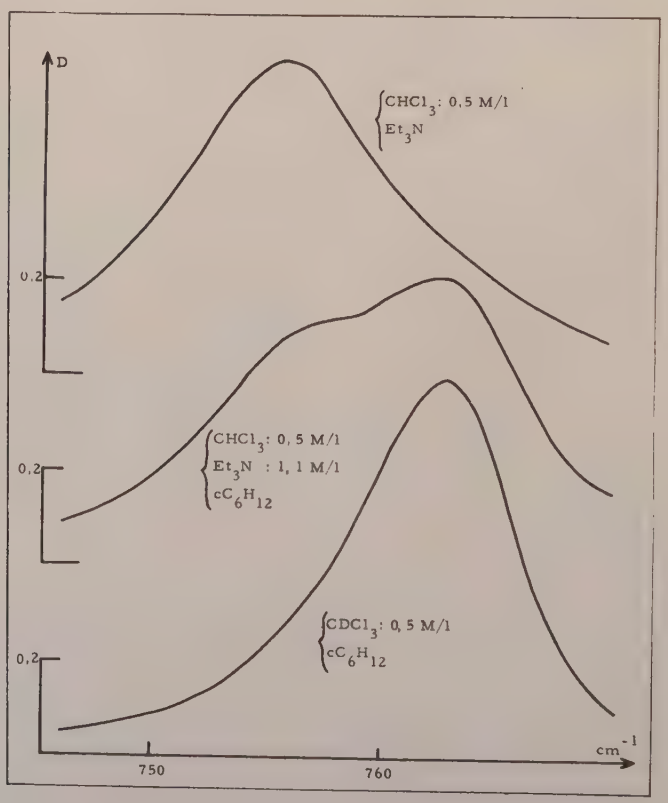

Fig. II-7 - Influence des accepteurs de protons sur le spectre de la vibration ν_5 du chloroforme.

2) Vibrations dégénérées

La fréquence de la vibration ν_5 du chloroforme subit une assez forte perturbation lors du passage de l'état gazeux à l'état dissous dans un solvant non polaire (tableau II-8). Cette perturbation, beaucoup plus forte

TABLEAU II-8 - Fréquences et intensités des vibrations ν_5 et ν_6 du chloroforme en solution.

SOLVANTS	ν_5		ν_6	
	Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (a)	Intensités (b)
Gaz	772,5			
Hexane	763,5	31 000	260	23
Cyclohexane	762,5			
Sulfure de carbone	759,5	30 000		
Iodure de butyle	759,5			
Iodure de méthylène	756 (α)			
Liquide pur	757 (α)		261	30
Bromoforme	758,5	36 000		
Benzène	759	32 000		
Nitrométhane	760	30 000		
Ether éthylique	757,5	33 000		
Ether isopropylique	758			
Eucalyptol	756			
Acétone	758			
Triéthylamine	756		260	
Acétonitrile	760,5	36 000		
Diméthylsulfoxyde	752 (α)			

(a) Incertitude sur les fréquences de 1 cm^{-1} sauf pour les valeurs marquées (α) incertitude de 2 cm^{-1}.
(b) Mêmes conditions que pour les mesures portées sur le tableau II-2.

que celle observée pour la vibration ν_2, n'a pas d'interprétation simple. En présence de solvant accepteur, la fréquence est encore plus abaissée ; un effet de solvants mixtes (fig. II-7), semblable à celui observé avec la vibration ν_2, suggère qu'il s'agit d'une conséquence de la formation de la liaison hydrogène $Cl_3CH...B$. La fréquence ν_5 du deutériochloroforme est également plus basse en solution qu'à l'état gazeux. Enfin, les quelques mesures que nous avons ef-

fectuées sur les bandes ν_6 des chloroformes en solution montrent que leur position n'est pratiquement pas modifiée par les interactions moléculaires (tableaux II-8 et II-9).

TABLEAU II-9 - Fréquences et intensités des vibrations ν_5 et ν_6 du deutériochloroforme en solution.

SOLVANTS	ν_5		ν_6	
	Fréquences (a)	Intensités (b)	Fréquences (a)	Intensités (b)
Gaz	747			
Hexane	738,5	22 000	260	29
Cyclohexane	737,5			
Sulfure de carbone	734,5	22 000		
Iodure de butyle	734,5			
Iodure de méthylène	731,5			
Liquide pur	733 (α)		261	38
Bromoforme	734			
Benzène	734,5	21 000		
Nitrométhane	736	24 000		
Ether éthylique	735,5	25 000		
Ether isopropylique	735,5			
Eucalyptol	734,5			
Acétone	735,5			
Triéthylamine	735		260	
Acétonitrile	736	24 000		
Diméthylsulfoxyde	731 (α)			

(a) , (b) : Mêmes précisions que pour les mesures portées sur le tableau II-8.

L'intensité de la bande du chloroforme et du deutériochloroforme dépend peu du solvant (tableaux II-8 et II-9). Ce résultat est en accord avec les observations antérieures (95, 96, 155) et permet de rapprocher le comportement de la vibration ν_5 à celui de la vibration ν_4. Quant à l'intensité des vibrations ν_6, elle est toujours faible et les quelques données expérimentales que nous possédons semblent montrer qu'elle est également constante.

Si l'on compare les effets de solvants sur les vibrations ν_5 des deux chloroformes, on peut remarquer que les perturbations relatives de

TABLEAU II-10 - Abaissements relatifs des fréquences ν_4 et ν_5 de $CHCl_3$ et $CDCl_3$.

Solvants / $\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$	$CHCl_3$			$CDCl_3$		
	$\frac{\Delta\nu_4}{\nu_4}$	$\frac{\Delta\nu_5}{\nu_5}$	$\frac{\Delta\nu_4}{\nu_4} + \frac{\Delta\nu_5}{\nu_5}$	$\frac{\Delta\nu_4}{\nu_4}$	$\frac{\Delta\nu_5}{\nu_5}$	$\frac{\Delta\nu_4}{\nu_4} + \frac{\Delta\nu_5}{\nu_5}$
Hexane	3 ± 2	15 ± 2	18 ± 4	5 ± 1	11 ± 2	16 ± 3
Sulfure de carbone	5 ± 2	20 ± 2	25 ± 4	8 ± 1	16 ± 2	24 ± 3
Iodure de butyle	2 ± 2	20 ± 2	22 ± 4	4 ± 1	16 ± 2	20 ± 3
Iodure de méthylène	5 ± 2	24 ± 3	29 ± 5	8 ± 1	20 ± 2	28 ± 3
Liquide pur	3 ± 2	23 ± 3	26 ± 5	4 ± 1	18 ± 3	22 ± 4
Bromoforme	3 ± 2	22 ± 2	25 ± 4	6 ± 1	17 ± 2	23 ± 3
Benzène	1 ± 2	20 ± 2	21 ± 4	2 ± 1	16 ± 2	18 ± 3
Nitrométhane	- 2 ± 2	20 ± 2	18 ± 4	0 ± 1	14 ±2	14 ± 3
Ether éthylique	-17 ± 2	23 ± 2	6 ± 4	-10 ± 1	14 ± 2	4 ± 3
Ether isopropylique	-18 ± 2	22 ± 2	4 ± 4	-12 ± 1	15 ± 2	3 ± 3
Eucalyptol	-31 ± 3	25 ± 2	4 ± 5	-12 ± 1	16 ± 1	4 ± 2
Triéthylamine	-41 ± 3	25 ± 2	-16 ± 5	-28 ± 2	15 ± 1	-13 ± 3
Acétonitrile	-10 ± 2	19 ± 2	9 ± 4	- 4 ± 1	14 ± 2	10 ± 3
Diméthylsulfoxyde	-26 ± 2	30 ± 3	4 ± 5	-16 ± 2	21 ± 3	5 ± 5

fréquence sont plus faibles pour $CDCl_3$ que pour $CHCl_3$ (tableaux II-8 et II-9), contrairement à ce que l'on observe dans le cas des vibrations d'espèce A_1 dont les perturbations relatives de fréquence sont sensiblement égales pour les deux molécules. Par ailleurs nous avons déjà noté que pour la vibration ν_4, existent aussi des différences sur les perturbations de fréquence quand on passe du deutériochloroforme au chloroforme. Nous avons mentionné que les vibrations ν_4 des chloroformes mettent surtout en jeu la déformation de l'angle HCCl ou DCCl tandis que les vibrations ν_5 correspondent à un mouvement de valence dégénéré du groupement CCl_3. Pourtant les calculs montrent qu'il existe un couplage assez fort dans le cas du deutériochloroforme entre les mouvements de déformation $\delta(CD)$ et de valence $\nu(CCl)$ (131), ce couplage serait beaucoup plus faible dans le composé hydrogéné. Les modes de vibration étant légèrement différents, on ne peut attendre des perturbations relatives identiques pour les fréquences ν_4 et ν_5 des deux variétés isotopiques. On déduit de la règle du produit de Teller-Redlich (56) la loi suivante pour les perturbations de fréquence des vibrations d'espèce E (63, 103) :

$$\sum_i \left(\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i} \right)_H = \sum_i \left(\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i} \right)_D \qquad i = 4, 5, 6$$

Sachant que les fréquences ν_6 sont peu modifiées par effet de solvant, le tableau II-10 montre que cette relation est bien vérifiée.

<u>En résumé</u> :

Nous avons analysé les résultats expérimentaux concernant les effets de solvants sur l'ensemble des vibrations fondamentales des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$. La formation de liaisons hydrogène entraîne des modifications sensibles des fréquences de toutes les vibrations, à l'exception de ν_3 et ν_6. Cependant l'association du deutériochloroforme et des accepteurs de proton ne provoque pas toujours un abaissement de la fréquence de valence ν_1 du groupement CD contrairement à ce que l'on observe de façon générale pour les autres vibrateurs XH ou XD acides. En outre la formation de liaisons hydrogène exalte l'intensité des bandes de type A_1 mais laisse constante celle des bandes de type E.

CHAPITRE II

EFFETS DE SOLVANTS SUR LES VIBRATIONS HARMONIQUES $2\nu_1$ ET $2\nu_4$ DES CHLOROFORMES $CHCl_3$ ET $CDCl_3$

Nous venons d'étudier l'influence des solvants sur les vibrations fondamentales des chloroformes. Il nous a paru intéressant d'étendre notre étude aux vibrations harmoniques $2\nu_1$ et $2\nu_4$ qui correspondent aux vibrations fondamentales les plus affectées par effet des solvants. Nous rappellerons que l'harmonique $2\nu_1$ est situé vers 5900 cm^{-1} pour le chloroforme et vers 4400 cm^{-1} pour le deutériochloroforme ; cette vibration est de type A_1. Quant à $2\nu_4$, elle se situe dans les régions de 2400 cm^{-1} pour $CHCl_3$ et de 1800 cm^{-1} pour $CDCl_3$; cette vibration est de type $A_1 + E$ (99, 138).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats expérimentaux sont réunis dans les tableaux II-11, II-12et II-13. Nous exposerons d'abord ceux qui concernent la vibration $2\nu_1$ du chloroforme deutérié, l'observation de la vibration $2\nu_1$ du chloroforme hydrogéné étant empêchée par l'absorption de la plupart des solvants. Nous analyserons ensuite nos résultats sur les vibrations $2\nu_4$ des molécules $CHCl_3$ et $CDCl_3$.

A) Vibration $2\nu_1$

La fréquence $2\nu_1$ du deutériochloroforme en solution est plus basse qu'à l'état gazeux. Sur le tableau II-11, on voit que les abaissements relatifs de fréquence sont systématiquement plus grands pour l'harmonique que pour la fondamentale. Il y aurait donc une variation de l'anharmonicité mécanique du vibrateur CD par dissolution comme cela a déjà été observé pour d'autres vibrateurs (31), mais les effets restent petits, de sorte que l'on ne peut pas les analyser de façon plus approfondie.

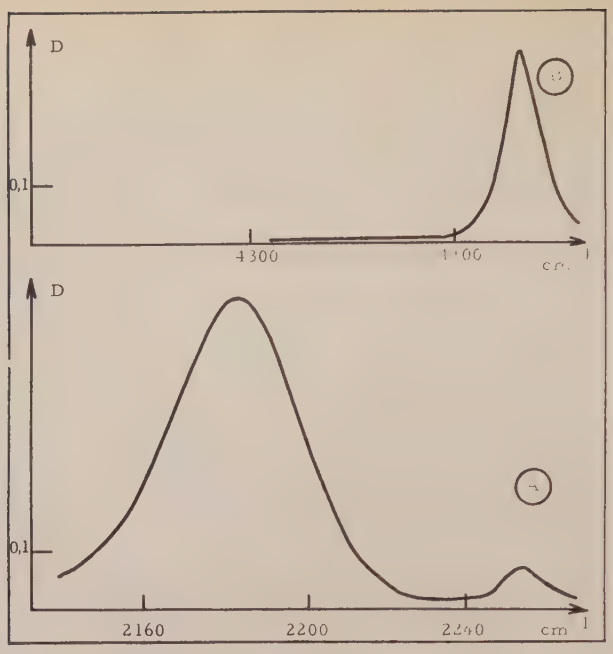

Fig. II-8 - Spectre du deutériochloroforme (0,97M/l) dans le tétrachlorure de carbone + bromure de tétrabutylammonium (0,295 M/l).
A : Vibration ν_1, B : Vibration $2\nu_1$.

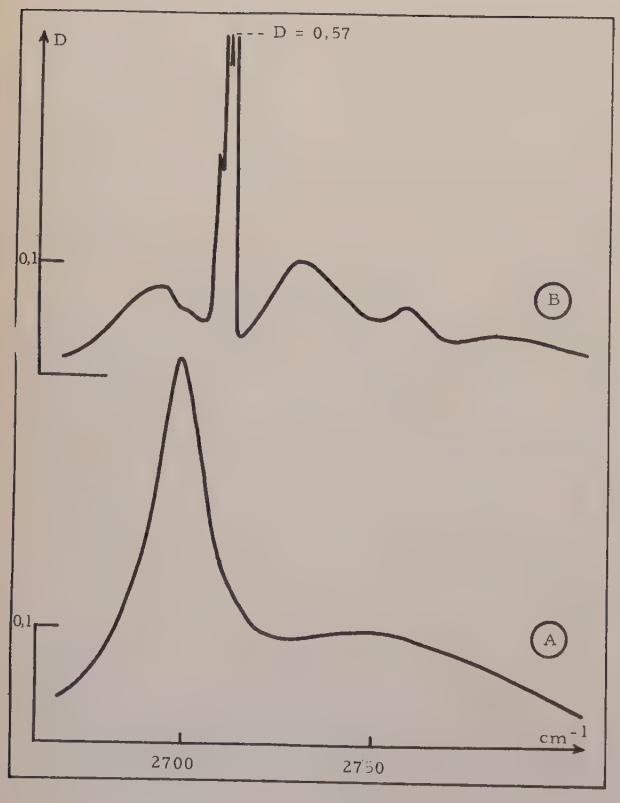

Fig. II-9 - Spectre de la vibration $2\nu_4$.
A : deutériochloroforme gazeux.
B : chloroforme gazeux.
Température de l'ordre de 80° C.

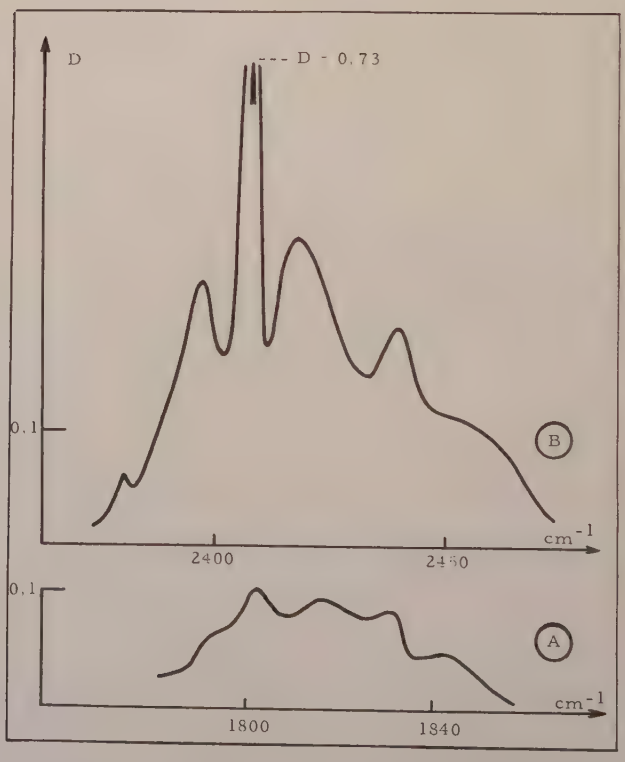

Fig. II-10 - Spectre de la vibration $2\nu_4$ du fluoroforme.
A : Dans le tétrachlorure de carbone (solution saturée)
B : A l'état gazeux (température ordinaire-pression atmosphérique).

TABLEAU II-11 - Effets des solvants sur la fréquence de la vibration $2\nu_1$ du deutériochloroforme.

SOLVANTS	$2\nu_1$	$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{2\nu_1} \cdot 10^3$	$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\nu_1} \cdot 10^3$
Gaz	4461		
Trifluoro-1,1,2-trichloro-1,2,2-éthane	4440	4,7 ± 1	3,0 ± 1,5
Tétrachlorure de carbone	4433	6,3 ± 1	4,5 ± 1
Sulfure de carbone	4419	9,4 ± 1	7,9 ± 1
Iodure de méthylène	4410 (α)	11,4 ± 1,5	11,5 ± 1
Chloroforme	4437	5,4 ± 1	4,4 ± 1
Bromoforme	4423	8,5 ± 1	7,2 ± 1
Benzène	4427	7,6 ± 1	6,3 ± 1
Dicyclohexylcétone	4432 (α)	6,5 ± 1,5	4,4 ± 1

L'incertitude sur la fréquence $2\nu_1$ est de 2 cm^{-1} sauf pour les valeurs marquées (α) : incertitude de 4 cm^{-1}.

Chulanovsky et Burgova (28) avaient observé une diminution de l'intensité de la bande $2\nu_1$ du chloroforme par formation de liaison hydrogène avec l'acétone. Notre résultat sur le deutériochloroforme mis en présence du bromure de tétrabutylammonium confirme cette observation et suggère qu'il y a également une diminution de l'anharmonicité électrique du vibrateur par complexation (fig. II-8). Cephénomène a été mis aussi en évidence pour d'autres vibrateurs XH (31).

B) VIBRATIONS $2\nu_4$

Dans les régions où l'on attend les harmoniques $2\nu_4$, le spectre est complexe aussi bien pour $CHCl_3$ que pour $CDCl_3$. A l'état gazeux on observe plusieurs sous-maximums (fig. II-9), tandis qu'à l'état liquide pur ou dans un solvant inerte existent deux bandes. Certains auteurs ont pensé que l'une correspondrait à l'harmonique $2\nu_4$ et l'autre à une combinaison (15, 99,

TABLEAU II-12 - Fréquences et intensités de la vibration $2\nu_4$ du chloroforme en solution.

SOLVANTS	Fréquences (a)		Intensités (b)
Gaz	2409		
Tétrachlorure de carbone	2401,5	2433	110
Sulfure de carbone	2395	2427	110
Iodure de butyle	2400 (α)	*	
Bromure de méthylène	2398 (α)	2434	
Iodure de méthylène	2394	2425	
Chloroforme	2400,5	2433	110
Bromoforme	2397,5	2431	130
Benzène	2406 (α)	2434	
Mésitylène	2405	*	
Toluène	2406	*	
Ether isopropylique	2461		690
Ether butylique	2456		440
Eucalyptol	2464		970
Dioxanne	2456		
Triéthylamine	2500 (β)		
Acétonitrile	2449 (β)		
Tétrachlorure de carbone + bromure de tétrabutyl-ammonium	2454		

* La seconde bande vers les hautes fréquences apparaît sous forme d'épaule, sa fréquence ne peut être mesurée.

(a) L'incertitude sur les mesures de fréquence est de 1 cm^{-1} pour la bande la plus basse et de 3 cm^{-1} pour la bande la plus haute ou pour la bande unique que l'on observe dans les accepteurs de protons sauf pour les valeurs marquées (α) : incertitude de 2 cm^{-1}, (β) : incertitude de 4 cm^{-1}.

(b) La comparaison des intensités dans les différents solvants peut être faite en admettant une incertitude de 20%. Lorsqu'il y a deux bandes, seule l'intensité de la bande de basse fréquence a été calculée.

Unités : voir tableau II-2 .

TABLEAU II-13 - Fréquences et intensités de la vibration $2\nu_4$ du deutériochloroforme en solution.

SOLVANTS	Fréquences (a)		Intensités (b)
Gaz	1802		
Hexane	1795	1816	33
Tétrachlorure de carbone	1794,5	1816	37
Sulfure de carbone	1789	1809	37
Iodure de butyle	1791 (α)	1812	46
Bromure de méthylène	1791	1813	42
Iodure de méthylène	1787,5	1810	52
Chloroforme	1794	1815	38
Mésitylène	1796 (α)	1811	
Nitrométhane	1800 (β)	*	
Ether isopropylique	1829		
Ether butylique	1823		210
Eucalyptol	1827		
Dioxanne	1826		310
Butanol	1828		280
Triéthylamine	1856		1020
Acétonitrile	1816		
Tétrachlorure de carbone + bromure de tétrabutylammonium	1826		

* La seconde bande vers les hautes fréquences apparaît sous forme d'épaule ; sa fréquence ne peut être mesurée.

(a) L'incertitude sur les mesures de fréquence est de 1 cm^{-1} pour la bande la plus basse et de 4 cm^{-1} pour la bande la plus haute ou pour la bande unique que l'on observe dans les accepteurs de protons sauf pour les valeurs marquées : (α) incertitude de 2 cm^{-1}, (β) incertitude de 3 cm^{-1}.

(b) La comparaison des intensités dans les différents solvants peut être faite en admettant une incertitude de 20%. Lorsqu'il y a deux bandes, seule l'intensité de la bande de basse fréquence a été calculée.

Unités : voir tableau II-2.

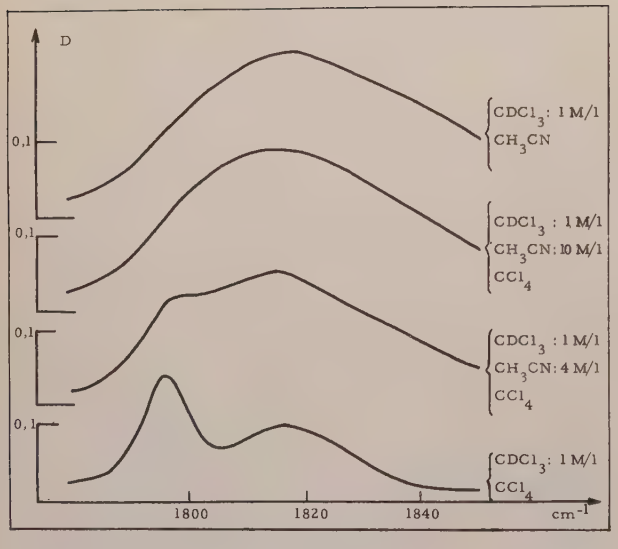

Fig. II-11 - Spectres de la vibration $2\nu_4$ du deutériochloroforme dissous dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et d'acétonitrile.

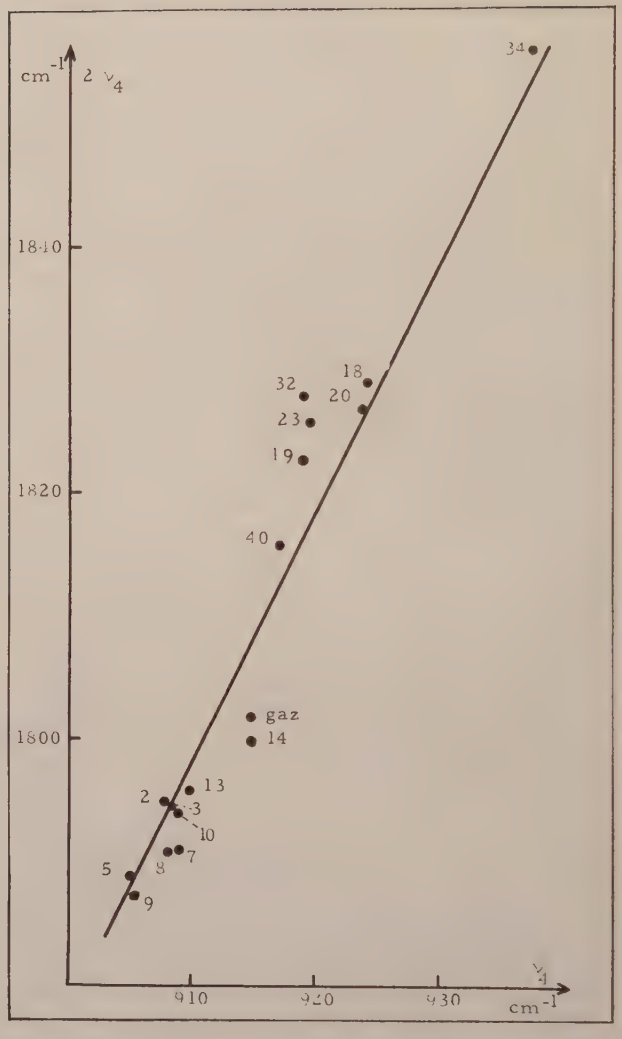

Fig. II-12 - Comparaison des fréquences des vibrations ν_4 et $2\nu_4$ du deutériochloroforme dans divers solvants.
Numéros des solvants voir tableau II-5.

138). La similitude des spectres du chloroforme et du fluoroforme gazeux dans les régions où l'on attend l'harmonique $2\nu_4$ ainsi que la présence de deux bandes quand le fluoroforme et l'iodoforme sont dissous dans un solvant inerte (fig. II-10) nous permettent de rejeter cette hypothèse. Nous noterons par ailleurs que le rapport des différences de fréquence des deux bandes est voisin de $\sqrt{2}$ quand on compare $CHCl_3$ et $CDCl_3$ purs ou dans un solvant inerte. Nous pensons qu'il s'agit plutôt d'un éclatement de la vibration $2\nu_4$ de symétrie $A_1 + E$ en deux composantes, l'une de type A_1 et l'autre de type E comme cela a déjà été suggéré (46).

Dans les accepteurs de protons, la bande $2\nu_4$ est unique et sa fréquence généralement plus élevée que celle des deux bandes observées dans les solvants inertes (tableaux II-12 et II-13). Toutefois, l'étude du deutériochloroforme dans un mélange d'acétonitrile et de tétrachlorure de carbone (fig. II-11) montre que la bande unique dans les solvants basiques correspond à la bande de basse fréquence dans les solvants inertes. En effet, la bande qui apparaît par addition d'acétonitrile est à la même fréquence que la plus haute dans le tétrachlorure de carbone : on ne peut donc les faire correspondre puisque la complexation doit élever les fréquences des deux composantes. Ce résultat semble d'ailleurs être confirmé par le graphique II-12 où nous avons comparé les fréquences des bandes ν_4 et $2\nu_4$: pour les solvants accepteurs de protons on obtient une droite de pente peu différente de deux sur laquelle se placent les points représentant la bande de plus basse fréquence observée dans les solvants inertes.

On doit souligner, par ailleurs, que l'intensité de la bande unique dans les solvants accepteurs de protons est beaucoup plus forte que celle des deux bandes dans les solvants inertes.

Ces résultats s'interprètent bien si l'on admet que seule la composante de symétrie A_1 subit une exaltation d'intensité par formation de liaison hydrogène et qu'il lui correspond dans les solvants inertes la bande de basse fréquence. Dans les accepteurs de protons la composante A_1 est beaucoup plus intense que celle de symétrie E et masque cette dernière.

En résumé :

Nous avons étudié l'influence des solvants sur les vibrations harmoniques $2\nu_1$ et $2\nu_4$ des chloroformes. Pour le niveau $2\nu_1$, les résultats montrent que la formation de liaison hydrogène entraîne, comme avec les autres vibrateurs XH polaires, une variation de l'anharmonicité mécanique et électrique du vibrateur. Pour le niveau $2\nu_4$, nous avons montré que l'on pouvait distinguer deux niveaux de symétrie A_1 et E auxquels correspondraient deux bandes dans les solvants inertes. La formation de liaison hydrogène entraîne une forte exaltation de l'intensité de la bande correspondant au niveau A_1, alors que la bande fondamentale ν_4 de symétrie E a une intensité constante. On retrouve donc avec les harmoniques comme avec les fondamentales que l'intensité des bandes de symétrie A_1 est plus particulièrement affectée par les interactions moléculaires.

CHAPITRE III

CALCUL DES PERTURBATIONS DU CHAMP DE FORCE DES CHLOROFORMES A L'ETAT DISSOUS

Dans le premier chapitre nous avons analysé l'influence des actions intermoléculaires sur les bandes d'absorption infrarouge des chloroformes. Nous tenterons maintenant d'expliciter les effets observés en terme de perturbations du champ de force moléculaire.

Nous nous intéresserons aux perturbations provoquées par le passage de l'état gazeux à l'état dissous dans un solvant non polaire, l'hexane, choisi à titre d'exemple. Le cas du chloroforme liquide sera également examiné. Nous étudierons enfin l'effet de la dissolution dans un solvant accepteur de proton. Il a déjà été souligné dans le premier chapitre que les variations de la fréquence ν_1 dans ces solvants étaient quelquefois anormales. Dans cette étude nous ne retiendrons que le cas de la triéthylamine qui provoque un abaissement notable de la fréquence ν_1, analogue à celui de la fréquence de valence des autres groupements XH polaires.

Nous donnerons d'abord des rappels concernant la détermination des champs de force . Nous présenterons ensuite la méthode de calcul que nous employons et nous l'appliquerons à nos résultats expérimentaux.

A) RELATIONS ENTRE LES FREQUENCES DE VIBRATION ET LE CHAMP DE FORCE D'UNE MOLECULE

1) Cas général

Si au cours d'une vibration, les atomes d'une molécule décrivent des petits mouvements harmoniques autour de leur position d'équilibre, une première façon d'exprimer l'énergie cinétique T et l'énergie

potentielle V en notation matricielle est :

$$2\,T = \dot{R}^{+}\, g^{-1}\, \dot{R}^{*}$$

$$2\,V = R^{+}\, f\, R$$

Les termes de la matrice R sont les coordonnées internes, ceux de la matrice g sont fonction des propriétés géométriques de la molécule et des masses de ses atomes. On peut choisir comme coordonnées internes les variations de longueur de liaison entre atomes de la molécule et les variations d'angle de ces liaisons par rapport à la position d'équilibre**. On définit alors un champ de force de valence et les termes f_{ij} de la matrice f s'écrivent :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \, \partial R_j} \right)_0$$

Les f_{jj} sont des constantes de force liées aux liaisons ou aux déformations angulaires, tandis que les f_{ji} représentent les constantes d'interaction entre deux liaisons, deux angles ou une liaison et un angle. Les valeurs numériques de ces constantes vérifient la relation :

$$g\, f\, l = l \Lambda$$

l est la matrice qui permet de passer par la relation $R = lQ$ des coordonnées R aux coordonées normales Q elles-mêmes définies par les expressions :

$$2\,T = \dot{Q}^{+}\, \dot{Q}$$

$$2\,V = Q^{+} \Lambda\, Q$$

où Λ est la matrice diagonale dont le terme général λ_k est lié à la fréquence de vibration ν_k par la relation :

$$\nu_k = 4\,\pi^2\, c^2\, \nu_k^2$$

---

* Le symbole $^{+}$ est réservé aux matrices transposées, $^{-1}$ aux matrices inverses et $\cdot$ aux dérivés par rapport au temps.

** Le choix des coordonnées internes n'est pas univoque ; on peut utiliser par exemple les déformations angulaires et les distances entre atomes liés et non liés ; dans ce cas, on définit un champ de force Urey-Bradley.

En général, le nombre des constantes f_{ij} inconnues est supérieur au nombre de fréquences expérimentales de sorte que l'on ne peut résoudre le problème qu'en négligeant certaines constantes f_{ij}. Pour obtenir une précision supérieure, on utilise, si cela est possible, des molécules isotopiques : dès lors, si l'on admet que les constantes de force ne sont pas modifiées , le problème peut être résolu puisque l'on possède un nombre plus élevé de fréquences.

Pour simplifier les calculs il est souvent commode d'exprimer l'énergie potentielle et l'énergie cinétique en fonction de coordonnées S dites de symétrie qui sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes auxquelles elles sont liées par la relation $R = U^{-1}S$. En notation matricielle on obtient :

$$2\,T = \dot{S}^{+}\,G^{-1}\,\dot{S}$$
$$2\,V = S^{+}\,F\,S$$

Les termes de la matrice S sont les coordonnées de symétrie, la matrice G peut être reliée à la matrice g précédemment définie et enfin les termes de F sont des fonctions linéaires des f_{ij} ; leurs valeurs numériques vérifient la relation :

$$G\,F\,L = L\Lambda$$

L est définie par la relation $S = L\,Q$ liant les coordonnées normales Q aux coordonnées de symétrie.

2) Cas de la molécule de chloroforme.

Pour la molécule de chloroforme les coordonnées internes habituellement choisies sont les variations des longueurs de liaison et celles des angles de liaison (fig. II-13). Les coordonnées de symétrie peuvent être définies par les relations suivantes :

$$S_1 = \Delta d$$
$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,(\Delta D_1 + \Delta D_2 + \Delta D_3)$$
$$S_3 = A\,(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3) + B\,(\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$$
$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\,(2\,\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

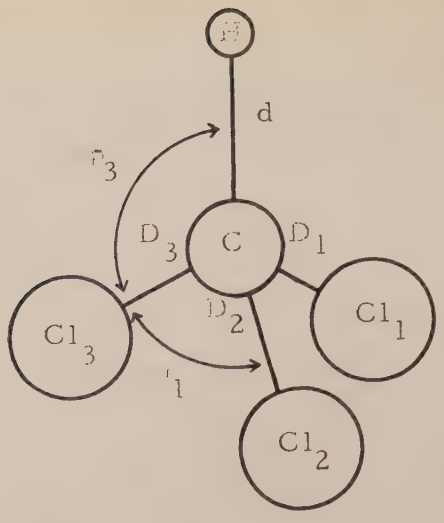

Fig. II-13 - Notation des liaisons et des angles de la molécule de chloroforme.

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\,\Delta D_1 - \Delta D_2 - \Delta D_3)$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

où A et B sont des fonctions de la géométrie de la molécule (93, 131). Ces notations sont celles de Lécuyer, Denariez et Barchewitz avec cependant une intervation des coordonnées S_4 et S_5 (93).

A partir des fréquences des chloroformes léger et deutérié et en utilisant les coordonnées de symétrie, ces auteurs ainsi que Galasso, de Alti et Costa (48) ont déterminé la matrice F ; Lécuyer, Denariez et Barchewitz donnent en outre la matrice L ; notons toutefois que celle-ci conduit à une répartition de l'énergie potentielle lors des vibrations ν_2 et ν_3 en désaccord avec celle que l'on admet habituellement (56). Connaissant les termes F_{ij}, les termes f_{ij} ont été calculés (48, 93), cependant certaines de ces constantes ne peuvent être connues que sous forme de combinaisons linéaires car il n'existe que douze F_{ij} pour seize f_{ij}. La correspondance entre les constantes F_{ij} et f_{ij} est donnée dans le tableau II-14.

Shimanouchi et Suzuki (131) ont également calculé le champ de force des molécules $CHCl_3$ et $CDCl_3$. Ils ont, en particulier, déterminé une matrice L qui conduit à une répartition d'énergie potentielle satisfaisante. Les

constantes de force données par ces auteurs sont exprimées dans un champ de force Urey-Bradley ; toutefois il est possible de recalculer à partir de leur résultat la matrice F. Les relations de convertion ont été explicitées par Nakagawa et Shimanouchi (113).

B) METHODE DE CALCUL

Notre objectif était de déterminer les perturbations du champ de force des molécules de chloroforme par effet de solvants à partir des variations de fréquence.

Ces perturbations résultent d'une part d'une variation de la géométrie de la molécule et d'autre part d'une modification de son champ de force. Les matrices G et F de la molécule perturbée peuvent donc s'écrire :

$$G = G^\circ + \Delta G$$
$$F = F^\circ + \Delta F \qquad \text{(II-1)}$$

G° et F° étant les matrices relatives à la molécule libre ; ΔG et ΔF leur perturbation.

Pour la molécule perturbée, nous supposons que la symétrie et le nombre de degrés de liberté restent les mêmes que pour la molécule libre. La matrice L étant presque identique à L°, nous pouvons donc écrire $GFL = L\Lambda$ sous la forme $GF\,L^\circ = L^\circ\Lambda$, ou encore :

$$L^{\circ -1} G F L^\circ = L^{\circ -1} G^\circ F^\circ L^\circ + L^{\circ -1} G^\circ \Delta F L^\circ + L^{\circ -1} \Delta G F^\circ L^\circ \qquad \text{(II-2)}$$

Les relations $L^{\circ +} F^\circ L^\circ = \Lambda^\circ$ et $L^{\circ +} G^\circ G^{\circ -1} L^\circ = E$ où E est la matrice unité, permettent d'effectuer la transformation :

$$L^{\circ -1} G F L^\circ = \Lambda^\circ + L^{\circ +} \Delta F L^\circ + L^{\circ -1} \Delta G (L^{\circ +})^{-1} \Lambda^\circ \qquad \text{(II-3)}$$

Si l'on néglige, comme ce qui se fait dans la théorie des perturbations du premier ordre, les éléments non diagonaux des second et troisième termes, on trouve

$$\lambda_k = \lambda_k^\circ + \sum_{jj'} L^\circ_{jk} L^\circ_{j'k} \Delta F_{jj'} + \lambda_k^\circ L^{\circ -1}_{kj} L^{\circ -1}_{kj'} \Delta G_{jj'} \qquad \text{(II-4)}$$

λ_k° et λ_k proviennent des fréquences libres à l'état gazeux et perturbées à l'état dissous.

TABLEAU II-14 -Relations entre les constantes de force F et les constantes de force f.

$$F_{11} = f_d$$
$$F_{12} = \sqrt{3}\, f_{Dd}$$
$$F_{13} = \frac{1}{\sqrt{6}}(f_{d\alpha} - f_{d\beta})$$
$$F_{22} = f_D + f_{DD}$$
$$F_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2f_{D\alpha} + f'_{D\alpha} - 2f_{D\beta} - f'_{D\beta})$$
$$F_{33} = \frac{1}{2} f_\beta + f_{\beta\beta} + \frac{1}{2} f_{\alpha\alpha} - f'_{\beta\alpha} - 2_{\beta\alpha}$$
$$F_{44} = f_\beta - f_{\beta\beta}$$
$$F_{45} = f'_{D\beta} - f_{D\beta}$$
$$F_{46} = f'_{\alpha\beta} - f_{\alpha\beta}$$
$$F_{45} = f_D - f_{DD}$$
$$F_{56} = f'_{D\alpha} - f_{D\alpha}$$
$$F_{66} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$$

Les constantes f affectées d'un seul indice sont les constantes de force des liaisons ou les constantes de déformation des angles.

Les constantes f affectées de deux indices sont les constantes d'interaction de deux liaisons ou de deux angles adjacents.

Les constantes f' sont les constantes d'interaction de deux liaisons ou de deux angles non adjacents.

TABLEAU II-15 -MATRICE L DU CHLOROFORME

Type de symétrie A_1

	Q_1	Q_2	Q_3
S_1	$80,4098.10^{10}$	$-3,9584.10^{10}$	$-0,3105.10^{10}$
S_2	$-2,7942.10^{10}$	$17,5411.10^{10}$	$-4,9674.10^{10}$
S_3	$-6,8302.10^{18}$	$25,3027.10^{18}$	$16,7650.10^{18}$

Type de symétrie E

	Q_4	Q_5	Q_6
S_4	$93,1388.10^{18}$	$-9,3139.10^{18}$	$5,5883.10^{18}$
S_5	$-5,5883.10^{10}$	$28,4073.10^{10}$	$-2,1732.10^{10}$
S_6	$-5,5107.10^{18}$	$18,8606.10^{18}$	$13,5051.10^{18}$

TABLEAU II-16 -MATRICE L DU DEUTERIOCHLOROFORME

Type de symétrie A_1

	Q_1	Q_2	Q_3
S_1	$58,9879.10^{10}$	$-3,1822.10^{10}$	$-0,1552.10^{10}$
S_2	$-3,9584.10^{10}$	$17,3859.10^{10}$	$-4,7346.10^{10}$
S_3	$-9,7796.10^{18}$	$24,2161.10^{18}$	$16,9202.10^{18}$

Type de symétrie E

	Q_4	Q_5	Q_6
S_4	$69,0779.10^{18}$	$9,2363.10^{18}$	$6,0540.10^{18}$
S_5	$14,6694.10^{10}$	$24,9146.10^{10}$	$2,0956.10^{10}$
S_6	$-12,0304.10^{18}$	$15,5231.10^{18}$	$13,4275.10^{18}$

TABLEAU II-17 -MATRICE F DES CHLOROFORMES

Type de symétrie A_1

	S_1	S_2	S_3
S_1	$5,228.10^{5}$	$0,846.10^{5}$	$0,379.10^{-3}$
S_2	$0,846.10^{5}$	$4,360.10^{5}$	$-0,401.10^{-3}$
S_3	$0,379.10^{-3}$	$-0,401.10^{-3}$	$1,106.10^{-11}$

Type de symétrie E

	S_4	S_5	S_6
S_4	$0,633.10^{-11}$	$0,477.10^{-3}$	$-0,163.10^{-11}$
S_5	$0,477.10^{-3}$	$2,896.10^{5}$	$-0,522.10^{-3}$
S_6	$-0,163.10^{-11}$	$-0,522.10^{-3}$	$1,193.10^{-11}$

Unités : dyne/cm si l'exposant de 10 est 5 ;

dyne/rad si l'exposant de 10 est -3 ;

dyne.cm/rad^2 si l'exposant de 10 est -11.

C) CALCUL DES PERTURBATIONS ΔF

Pour appliquer les relations ci-dessus, nous avons fait les approximations suivantes :

1) Nous supposons qu'en solution, la molécule de chloroforme conserve la même symétrie et la même anharmonicité qu'à l'état gazeux.

2) Lorsqu'il y a formation de liaison hydrogène entre le chloroforme et le solvant B, de nouvelles vibrations propres à la liaison hydrogène C-H...B apparaissent. Cependant, comme ces vibrations sont de très basses fréquences et sont donc associées à de très faibles constantes de force, nous les avons négligées dans notre calcul.

3) La géométrie de la molécule perturbée n'étant pas connue, nous supposons $\Delta G = O$.

4) Pour réduire le nombre d'éléments inconnus, nous ne retenons que la matrice diagonale des constantes de force ΔF.

La relation (II-4) devient alors, pour les faibles variations de fréquence $\Delta \nu_k = \nu_k - \nu_k^\circ$:

$$8\pi^2 c^2 \nu_k^\circ \Delta \nu_k = \sum_j (L_{jk}^\circ)^2 \Delta F_{jj}$$

Les termes L_{jk} que nous avons utilisés (tableaux II-15 et II-16) sont ceux déterminés par Shimanouchi et Suzuki* (131). Nous avons calculé la matrice F (tableau II-17) correspondante grâce aux relations de Nagakawa et Shimanouchi (113).

Le tableau II-18 rassemble les valeurs de ΔF des chloroformes hydrogéné et deutérié que nous avons calculées. Ces perturbations sont celles entraînées par le passage des chloroformes de l'état gazeux à l'état liquide pur et à l'état dissous dans l'hexane et la triéthylamine. On peut noter que, pour une solution donnée, les perturbations d'une même constante de force sont peu différentes quand on passe du composé léger au

---

* Dans un travail précédent (40) nous avons utilisé les vecteurs propres de Lecuyer, Denariez et Barchewitz (93) ; touefois, nous avons préféré reprendre notre calcul avec des vecteurs propres conduisant à une répartition d'énergie potentielle plus satisfaisante.

TABLEAU II-18 -Variations des constantes de force liées aux coordonnées de symétrie des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ par effet des solvants.

Solutions / ΔF	Hexane		Liquide pur		Triéthylamine	
	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$
ΔF_{11}^{*}	-0, 0465	-0, 0462	-0, 0466	-0, 0441	-0, 4251	-0, 4004
ΔF_{22}^{*}	-0, 0986	-0, 0832	-0, 1387	-0, 1310	-0, 2533	-0, 2583
ΔF_{33}^{**}	+0, 0225	+0, 0200	+0, 0306	+0, 0327	+0, 0316	+0, 0292
ΔF_{44}^{**}	-0, 0033	-0, 0036	-0, 0031	-0, 0003	+0, 0501	+0, 0388
ΔF_{55}^{*}	-0, 0616	-0, 0729	-0, 1062	-0, 1160	-0, 1148	-0, 1054
ΔF_{66}^{**}	+0, 0021	+0, 0025	+0, 0033	+0, 0029	-0, 0056	-0, 0053

* Unités : 10^{5} dyne cm^{-1}

** Unités : 10^{-11} dyne cm $rad.^{-2}$

composé deutérié. Cette observation semble prouver que le champ de force utilisé est satisfaisant car on attend effectivement un même potentiel d'interaction soluté-solvant.

Dans le tableau II-19, nous avons porté pour les solutions

TABLEAU II-19 -Déplacements partiels de fréquence liés à chacune des coordonnées de symétrie. Chloroforme et deutériochloroforme dissous dans la triéthylamine.

S \ $\Delta\nu$*	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$	$\Delta\nu_6$
S_1	-127, 97 -86, 92	-1, 39 -0, 87	-0, 02 -0, 004			
S_2	-0, 09 -0, 25	-16, 34 -16, 81	-2, 42 -2, 26			
S_3	+0, 07 +0, 17	+4, 24 +3, 69	+3, 44 +3, 26			
S_4				+50, 37 +28, 63	+0, 77 +0, 63	+0, 85 +0, 77
S_5				-0, 41 -3, 51	-16, 94 -12, 38	-0, 29 -0, 27
S_6				-0, 02 -0, 12	-0, 36 -0, 24	-0, 56 -0, 52
$\Delta\nu$ mesurée	-128 -87	-13, 5 -14	+1 +1	+50 +25	-16, 5 -12	0 0

* Les valeurs non soulignées sont relatives au chloroforme, les valeurs soulignées au deutériochloroforme.

de chloroforme dans la triéthylamine les variations partielles de fréquence dues à chacune des constantes de forces associées aux différentes coordonnées de symétrie. On voit que pour ν_1 les perturbations sont dues presque exclusivement à F_{11}. Pour les autres vibrations on relève une influence des

différentes constantes de force. On note que la variation de F_{44} perturbe la fréquence ν_4 de $CHCl_3$ de 50,4 cm^{-1}, tandis que ΔF_{55} ne la perturbe que de -0,4 cm^{-1}. Pour le composé deutérié la contribution de ΔF_{55} sur ν_4 est plus importante (-3,5 cm^{-1}), tandis que la variation de F_{44} entraîne seulement un déplacement de 28,6 cm^{-1}. Ce résultat s'explique par le "couplage mécanique" plus prononcé des mouvements $\delta(CD)$ et $\nu_d(CCl_3)$ dans $CDCl_3$ que des mouvements $\delta(CH)$ et $\nu_d(CCl_3)$ dans $CHCl_3$.

D) CALCUL DES PERTURBATIONS Δf

Dans le but de mieux traduire les propriétés de l'interaction chloroforme-solvant, nous avons évalué les variations des constantes de force Δf dans le système des coordonnées internes de valence. A partir des relations du tableau II-14 et en ne conservant que les termes diagonaux de la matrice ΔF, on déduit :

$$\Delta F_{11} = \Delta f_d$$

$$\Delta F_{22} = \Delta f_D + 2\,\Delta f_{DD}$$

$$\Delta F_{33} = \frac{1}{2}(\Delta f_\beta + 2\,\Delta f_{\beta\beta}) + \frac{1}{2}(\Delta f_\alpha + 2\,\Delta f_{\alpha\alpha}) - \Delta f'_{\beta\alpha} - 2\,\Delta f_{\beta\alpha}$$

$$\Delta F_{44} = \Delta f_\beta - \Delta f_{\beta\beta}$$

$$\Delta F_{55} = \Delta f_D - \Delta f_{DD}$$

$$\Delta F_{66} = \Delta f_\alpha - \Delta f_{\alpha\alpha}$$

Ce système d'équations permet aisément de déterminer Δf_d, Δf_D et Δf_{DD} qui sont liées respectivement à la liaison C-H, à la liaison C-Cl et à l'interaction entre les liaisons CCl. Pour les six autres constantes nous ne disposons que de trois équations. Si l'on pose un peu arbitrairement que les variations de constantes $\Delta f_{\beta\alpha}$, $\Delta f'_{\beta\alpha}$ et $\Delta f_{\alpha\alpha}$ sont nulles, on peut calculer Δf_α et Δf_β liées respectivement à la déformation des angles ClCCl et HCCl et $\Delta f_{\beta\beta}$ qui est une constante d'interaction entre deux angles HCCl. Les valeurs ainsi obtenues sont portées dans le tableau II-20.

E) DISCUSSION DE L'INFLUENCE DES ACTIONS INTERMOLECULAIRES SUR LE CHAMP DE FORCE DES CHLOROFORMES.

Que le champ de force soit exprimé par rapport aux coordonnées internes de valence ou par rapport aux coordonnées de symétrie

(tableaux II-18 et II-20), le passage de l'état gazeux à l'état dissous dans l'hexane, solvant non polaire et non accepteur de protons, entraîne une faible variation de l'ensemble des constantes ; les effets du milieu non polaire semble donc s'exercer de manière "isotrope".

TABLEAU II-20 -Variations des constantes de force liées aux coordonnées internes des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ par effets des solvants.

Solutions / Δf	Hexane		Liquide pur		Triéthylamine	
	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$
Δf_d	-0,0465	-0,0462	-0,0466	-0,0441	-0,4251	-0,4004
Δf_D	-0,0739	-0,0763	-0,1170	-0,1210	-0,1610	-0,1564
Δf_{DD}	-0,0123	-0,0034	-0,0108	-0,0050	-0,0462	-0,0510
Δf_β	+0,0121	+0,0101	+0,0173	+0,0206	+0,0563	+0,0471
Δf_α	+0,0021	+0,0025	+0,0033	+0,0029	+0,0056	-0,0053
$\Delta f_{\beta\beta}$	+0,0154	+0,0137	+0,0204	+0,0209	+0,0062	+0,0083

Constantes de force des chloroformes gazeux $\begin{cases} f_d = 5,228^{*}\text{(a)} & f_D = 3,384^{*}\text{(a)} & f_{DD} = 0,488^{*}\text{(a)} \\ f_\beta = 0,742^{**}\text{(b)} & f_\alpha = 1,193^{**}\text{(b)} & f_{\beta\beta} = 0,109^{**}\text{(b)} \end{cases}$

(a) : calculées à partir des relations données dans le tableau II-14 entre les constantes de force F et les constantes de forces f ;

(b) : constantes de force calculées en supposant que les constantes d'interaction $f_{\alpha\alpha}$, $f'_{\alpha\beta}$ et $f_{\alpha\beta}$ sont nulles.

* Unités : 10^5 dyne cm^{-1} ;

** Unités : 10^{-11} dyne cm $rad.^{-2}$

Dans le liquide pur, les variations sont également faibles ; on note néammoins une perturbation légèrement plus marquée des constantes F_{22}, F_{33} et F_{55} ou f_D associées au groupement CCl_3. Ce fait pourrait être relié aux interactions dipôlaires des molécules de chloroforme entre elles.*

* Le problème de l'autoassociation du chloroforme à fait l'objet de nombreuses discussions (12, 59, 97, 115, 116, 132, 142). L'ensemble de nos résultats ne nous permet pas de conclure à cette autoassociation.

Dans la triéthylamine les perturbations sont plus grandes que celles que l'on observe avec les autres solutions. Dans le champ de force exprimé en coordonnées de symétrie les constantes F_{11} et F_{44} associées principalement aux mouvements de l'atome d'hydrogène sont les plus modifiées. Si l'on se reporte au champ de force associé aux coordonnées internes, on retrouve le même phénomène pour f_d et f_β. Notons cependant que la signification physique de la constante f_β n'est pas simple car son calcul n'est possible qu'en annulant arbitrairement un certain nombre d'autres constantes. Il n'en reste pas moins que notre résultat est en accord avec l'interaction spécifique $Cl_3CH...N$. La formation de ce complexe provoque également des variations appréciables des constantes de force F_{22} et F_{33} ou f_D et f_{DD} associées au groupement CCl_3 qui pourraient traduire un effet de champ de la molécule d'accepteur sur ce groupement.

En résumé :

Nous avons d'abord proposé un calcul reliant les variations de fréquences d'une molécule aux perturbations de son champ de force. Nous l'avons ensuite utilisé pour déterminer les variations du champ de force de la molécule de chloroforme quand on passe de l'état gazeux à l'état dissous. Quand le solvant n'est pas polaire, l'ensemble des constantes subit une faible perturbation. Par contre, dans un solvant accepteur de proton, des modifications particulièrement importantes sont observées pour les constantes de force associées au groupement CH ou CD, ce qui confirme l'existence d'une interaction spécifique $Cl_3CH...B$.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA FONCTION MOMENT DIPOLAIRE DES CHLOROFORMES PAR EFFET DES SOLVANTS

Après avoir étudié les répercussions des actions intermoléculaires et en particulier de la liaison hydrogène sur les constantes de force des molécules $CHCl_3$ et $CDCl_3$, nous allons maintenant tenter d'analyser les effets de solvants sur la fonction moment dipolaire de ces molécules. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la dissolution des chloroformes dans la triéthylamine. Nous rappellerons tout d'abord les relations existant entre les intensités et la fonction moment dipolaire et nous présenterons les travaux antérieurs relatifs au chloroforme puis nous exposerons nos résultats.

A) DETERMINATION DES MOMENTS DE LIAISON DE LA MOLECULE DE CHLOROFORME A PARTIR DE L'INTENSITE DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE

On sait que le moment dipolaire μ d'une molécule peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série en fonction de ses coordonnées :

$$\mu = \mu_o + \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_i}\right) x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x_i \, \partial x_{i'}}\right) x_i \, x_{i'} + \ldots$$

on peut utiliser comme coordonnées x_i les coordonnées normales, les coordonnées de symétrie ou divers systèmes de coordonnées internes. Quand on limite le développement de la fonction moment dipolaire à la première puissance des coordonnées normales, on dit qu'il y a harmonicité électrique. Dans ces conditions, on peut montrer à l'aide de la mécanique quantique que l'intensité A_i de la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration i s'écrit :

$$A_i = \frac{\pi d_i}{3 c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_o^2$$

où $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_o$ est la dérivée du moment dipolaire μ par rapport à la coordonnée normale Q_i pour $Q_i = 0$, c la vitesse de la lumière et d_i le degré de dégénérescence de la vibration i. La connaissance des intensités permet donc en principe de déterminer les valeurs absolues des $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_o$.

A partir de ces quantités, on peut calculer également les dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées de symétrie S en utilisant la relation S = L Q, soit encore :

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} = \sum_j \frac{\partial \mu}{\partial S_j} L_{ji}$$

Il est possible de calculer enfin les dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées internes par la relation S = U R.

On peut simplifier ce problème en introduisant seulement dans les expressions précédentes un moment associé à chaque liaison et sa dérivée par rapport à la longueur de liaison. Dans cette approximation dite "des moments de liaison", on admet que :

- Les moments de liaison sont dirigés suivant la liaison elle-même

- Leur somme vectorielle est à chaque instant égale au moment dipolaire de la molécule.

Dans certains cas toutefois cette approximation est insuffisante (140).

Pour la molécule de chloroforme à l'état gazeux, deux calculs ont été faits.

1) Morcillo et collaborateurs ont travaillé dans l'approximation des moments de liaison (111). Ils ont alors été conduits à rendre compte des résultats expérimentaux à partir de quatre paramètres, les moments des liaisons CH et CCl et leurs dérivées par rapport à l'élongation de ces liaisons. Ces auteurs ne disposaient que de l'intensité de quatre bandes du chloroforme et n'ont pu ainsi vérifier la cohérence de leurs résultats.

2) Denariez et Lécuyer (37) ont utilisé la théorie plus générale de Sverdlov (139) qui tient compte de toutes les dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées internes de la molécule. Toutefois apparaissent alors des paramètres qui n'ont pas de signification physique simple. En outre rappelons que les vecteurs propres utilisés par ces auteurs ne conduisent pas à une répartition de l'énergie potentielle lors des différentes vibrations en accord avec celle que l'on admet généralement.

B) RESULTATS

Nous avons pour notre part utilisé la méthode de Morcillo et coll. pour tenter de calculer les moments de liaison des molécules de chloroforme à l'état gazeux et à l'état dissous. La matrice L et les coordonnées de symétrie sont les mêmes que celles du troisième chapitre. Les valeurs numériques des intensités sont celles de Lécuyer pour les chloroformes gazeux (92) et les nôtres données dans le premier chapitre pour les chloroformes en solution.

Les quantités $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$ pour les chloroformes à l'état gazeux et en solution dans l'hexane ou dans la triéthylamine sont données dans le tableau II-21. Ces quantités peuvent être positives ou négatives puisqu'on les déduit de la racine carrée des intensités ; c'est pourquoi il en résulte plusieurs séries de valeurs $\frac{\partial \mu}{\partial S_i}$, selon le choix du signe de $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$, comme le montre les tableaux II-22 et II-23 établis pour les chloroformes gazeux. Enfin dans l'approximation des moments de liaison le calcul conduit aux relations :

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_1} = \varepsilon_H$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_2} = \sqrt{3} \cos \beta \, \varepsilon_{Cl} = -0,5773 \, \varepsilon_{Cl}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_3} = -\frac{3}{\sqrt{6}} \sin \beta \, \mu_{Cl} = -1,1547 \, \mu_{CCl}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_4} = -\frac{\sqrt{6}}{3} \mu_{CH(D)} + \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{m_H \, d}{I_B} (d - \zeta) \, \mu = \begin{cases} -0,8165 \, \mu_{CH} + 0,0091 \, \mu & \text{pour } CHCl_3 \\ -0,8165 \, \mu_{CD} + 0,0178 \, \mu & \text{pour } CDCl_3 \end{cases}$$

TABLEAU II-21 - Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales pour les chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ dans divers états physiques.

Etat physique	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_1}\right)_o\right\|$	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_2}\right)_o\right\|$	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_3}\right)_o\right\|$	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_4}\right)_o\right\|$	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_5}\right)_o\right\|$	$\left\|\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_6}\right)_o\right\|$
$CHCl_3$ gazeux	7,21	32,1	9,48	67,5	135	0
$CDCl_3$ gazeux	5,06	25,3	6,54	34,8	122	0
$CHCl_3$/hexane	25,6*	31,6	9,24	53,4	151,2	4,63
$CDCl_3$/hexane	16,9*	33,0	9,99	96,3	128	4,63
$CHCl_3$/triéthylamine	177**(α)	67,3**	19,3*	53,4	151,2	4,63
$CDCl_3$/triéthylamine	128**	64,4**	21,0*	96,3	128	4,63

* Valeurs évaluées à partir des intensités mesurées dans d'autres solvants inertes.

** Les $\frac{\partial \mu}{\partial Q}$ ont été calculés à partir des intensités ramenées à une "mole" de complexe en admettant une constante d'association entre les chloroformes et la triéthylamine en mélange binaire égale à 0,37 litre/mole.

(α) L'intensité de ν_1 de $CHCl_3$ dans la triéthylamine ne peut être mesurée, nous l'avons calculée d'après la relation

$$\sum \left(\frac{A_i}{\nu_i^2}\right)_H = \sum \left(\frac{A_i}{\nu_i^2}\right)_D \qquad (23).$$

TABLEAU II-22 -Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées de symétrie pour le chloroforme $CHCl_3$ gazeux.

Symétrie A_1

Combinaisons de signes	$\frac{\partial \mu}{\partial S_1}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_2}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_3}$
+ + +	0,18190	0,73338	0,78573
- + +	0,00076	0,70814	0,77489
+ - +	0,02709	-1,84631	0,01851
+ + -	0,15406	1,87156	-0,00767

Symétrie E

Combinaisons de signes	$\frac{\partial \mu}{\partial S_4}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_5}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_6}$
+ +	1,00291	4,85313	0,36595
- +	-0,39593	4,09155	0,82223

Remarque : Nous n'avons pas porté les autres combinaisons possibles de signes ; elles conduisent à des $\frac{\partial \mu}{\partial S}$ dont les valeurs absolues sont les mêmes que celles des $\frac{\partial \mu \partial S}{\partial S}$ portées sur ce tableau.

TABLEAU II-23 -Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées de symétrie pour le chloroforme $CDCl_3$ gazeux.

Symétrie A_1

Combinaisons de signes	$\frac{\partial \mu}{\partial S_1}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_2}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_3}$
+ + +	0,22840	0,68862	0,58113
- + +	0,05402	0,66726	0,57356
+ - +	-0,01318	-1,43668	-0,01578
+ + -	0,18756	1,45804	0,02336

Symétrie E

Combinaisons de signes	$\frac{\partial \mu}{\partial S_4}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_5}$	$\frac{\partial \mu}{\partial S_6}$
+ +	1,43459	4,35628	0,03307
- +	0,51716	4,43137	0,45843

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_5} = \frac{\sqrt{6}}{2} \sin\beta\, \varepsilon_{Cl} + \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{m_{Cl}}{I_B} \zeta \sin\beta\, \mu = \begin{cases} 1,1547\, \varepsilon_{Cl} - 0,1372\, \mu & \text{pour } CHCl_3 \\ 1,1547\, \varepsilon_{Cl} - 0,1315\, \mu & \text{pour } CDCl_3 \end{cases}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_6} = 2\, \mu_{CCl} \cos\frac{\beta}{2} - \sqrt{2} \frac{m_{Cl}}{I_B} D \cos\frac{\beta}{2} (D\cos\beta - \zeta)\, \mu =$$

$$\begin{cases} 0,8165\, \mu_{CCl} + 0,0244\, \mu \text{ pour } CHCl_3 \\ 0,8165\, \mu_{CCl} + 0,0283\, \mu \text{ pour } CDCl_3 \end{cases}$$

Dans ces expressions μ est le moment dipolaire de la molécule, μ_{CH} et μ_{CCl} les moments de liaison, ε_H et ε_{Cl} les dérivées des moments de liaison par rapport à la distance CH = d et à la distance CCl = D, β est l'angle tétraédrique, ζ la distance de l'atome de carbone au centre de gravité de la molécule, I_B le moment d'inertie perpendiculaire à l'axe de symétrie ; enfin m_{Cl} et m_H sont les masses des atomes de chlore et d'hydrogène. Les valeurs de μ_{CCl}, μ_{CH}, ε_H et ε_{Cl} des chloroformes gazeux obtenues en tenant compte des diverses combinaisons de signes sont portées dans les tableaux II-24 et II-25.

C) DISCUSSION DES RESULTATS

1) Comparaison des moments de liaison calculés à partir des intensités des bandes de symétrie A_1 et de celles des bandes de symétrie E

De façon à ne retenir dans chaque classe de symétrie qu'une seule combinaison de signes, il faut se fixer des critères pour le choix de la solution :

1) Pour les deux chloroformes et pour la même combinaison, il faut que les quatre termes soient peu différents.

2) Le moment dipolaire de la molécule de chloroforme gazeux est de l'ordre de 1 Debye (105). La résultante des moments de liaison CCl étant égale au moment d'une seule liaison si l'on admet que les angles de la molécule sont tétraédriques il faut donc que la somme $\mu_{CCl} + \mu_{CH}$ soit voisine de 1 Debye. En outre si l'on admet, comme il est probable, que l'hydrogène

TABLEAU II-24 - Moment de liaison μ(CH) et dérivées de ces moments par rapport aux longueurs de liaisons pour le chloroforme $CHCl_3$ gazeux.

Symétrie A_1

Combinaisons de signes	ϵ(H)	ϵ(Cl)	μ(CCl)
+ + +	0, 18190	-1, 27036	-0, 68046
- + +	0, 00076	-1, 22664	-0, 67107
+ - +	0, 02709	3, 19818	-0, 01603
+ + -	0, 15406	-3, 24191	0, 00664

Symétrie E

Combinaisons de signes	μ(CH)	ϵ(Cl)	μ(CCl)
+ +	-1, 21715	4, 32175	0, 41830
- +	0, 49605	3, 66220	0, 97713

Remarque : Nous n'avons pas porté les autres combinaisons possibles de signes ; elles conduisent à des μ ou ϵ dont les valeurs absolues sont les mêmes que celles des μ ou ϵ portées sur ce tableau.

TABLEAU II-25 - Moments de liaison μ(CCl) et μ(CH) et dérivées de ces moments par rapport aux largeurs de liaisons pour le chloroforme $CDCl_3$ gazeux.

Symétrie A_1

Combinaisons de signes	ϵ(H)	ϵ(Cl)	μ(CCl)
+ + +	-1, 22840	-1, 19282	-0, 50327
- + +	-0, 05402	-1, 15582	-0, 49671
+ - +	-0, 01318	2, 48861	0, 01366
+ + -	0, 18756	-2, 52561	-0, 02023

Symétrie E

Combinaisons de signes	μ(CH)	ϵ(Cl)	μ(CCl)
+ +	-1, 73519	3, 88653	0, 058420
- +	-0, 61158	3, 95156	0, 52679

est positif par rapport au carbone, lui-même positif par rapport au chlore, on conclut que les moments des liaisons CCl et CH doivent être de même sens, chacun étant inférieur à 1 Debye.

Les tableaux II-24 et II-25 montrent que dans la classe de symétrie A, deux solutions peuvent être retenues ; elles correspondent aux combinaisons de signes +++ et -++. Par contre aucune ne peut être retenue dans la classe de symétrie E. On remarque en outre qu'il n'y a pas compatibilité entre les valeurs trouvées à partir des intensités des bandes correspondant aux vibrations de symétrie A_1 et de celles de symétrie E. Nous avons pu constater qu'il en était de même pour les chloroformes en solution dans la triéthylamine et dans l'hexane. Cette incompatibilité pouvait d'ailleurs être déjà prévue de part le comportement des intensités quand on passe de la solution dans l'hexane à la solution dans la triéthylamine : les trois premières dérivées $\frac{\partial \mu}{\partial S}$ varient, alors que les trois dernières sont constantes, bien que dépendant essentiellement de paramètres communs. On ne peut donc rendre compte des intensités des six bandes du chloroforme à partir seulement des quatre paramètres. L'approximation des moments de liaison est insuffisante. Elle ne s'est d'ailleurs pas révélée plus satisfaisante pour d'autres molécules de même symétrie que les chloroformes comme les halogénures de méthyle hydrogénés ou deutériés (41).

2) Influence de la liaison hydrogène sur l'intensité des bandes infrarouge

Si l'on considère les deux solutions qui peuvent être retenues pour les grandeurs μ_{CCl}, ε_{Cl} et ε_H calculées à partir des intensités des bandes de symétrie A_1, on voit que ces grandeurs augmentent considérablement par formation de liaison hydrogène (tableau II-26). Ce résultat suggérerait une modification importante de la structure électronique de la molécule de chloroforme.

Si l'on évalue les charges relatives partielles δ de chaque atome de la molécule de chloroforme à l'état gazeux en utilisant les vibrations de type A_1 (voir appendice) on obtient :

$$\delta_{Cl} = -0,212, \qquad \delta_C = 0,128, \qquad \delta_H = 0,510$$

TABLEAU II-26 - ε_H, ε_{Cl}, μ_{CCl} des chloroformes gazeux, dans l'hexane et dans la triéthylamine.

		Gaz		Hexane		Triéthylamine	
Combinaisons		$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHCl_3$	$CDCl_3$
+ + +	$\varepsilon_{H(D)}$	0,18190	0,22840	0,41152	0,47963	2,41439	2,57678
	ε_{Cl}	-1,2704	-1,19282	-1,32073	-1,44257	-3,21846	-3,00904
	μ_{CCl}	-0,68046	-0,50327	-0,67955	-0,71693	-1,51505	-1,51627
- + +	$\varepsilon_{H(D)}$	0,00076	0,05402	-0,23160	-0,10234	-2,03219	-1,83109
	ε_{Cl}	-1,22664	-1,15582	-1,16545	-1,31907	-2,14493	-2,07365
	μ_{CCl}	-0,67107	-0,49671	-0,64623	-0,69503	-1,28470	-1,35039

Pour le chloroforme associé à l'atome d'azote de la triéthylamine, on trouve respectivement selon la combinaison de signes :

$$\delta_{Cl} = -0,212, \quad \delta_C = 0,643, \quad \delta_H = -0,258; \quad \delta_N = 0,251$$

$$\delta_{Cl} = -0,212, \quad \delta_C = 0,535, \quad \delta_H = -0,212, \quad \delta_N = 0,313.$$

Plusieurs remarques sont suggérées par ce résultat :

- Tout d'abord une forte diminution de la charge positive de l'hydrogène apparaît quand on passe de la molécule libre à la molécule associée. On peut dès lors penser qu'il y a eu un transfert de charge de l'atome d'hydrogène vers l'atome accepteur qui lui est chargé positivement. Par contre la charge positive du carbone augmente.

- Pour la molécule complexée, la polarité de la liaison CH est inversée par rapport à celle de la molécule libre. A l'intérieur de la molécule de chloroforme associée, la disposition relative des moments de liaison se rapproche de celle que nous avons donnée pour la molécule de trichlorosilane (cf. 1re partie). Si l'on admet que cette disposition existe dans d'autres complexes, on peut penser que les effets anormaux observés dans de nombreux solvants accepteurs de protons sur la fréquence ν_1 (cf. 2e partie, chapitre I) s'interprètent d'une façon semblable à celle que nous avons déjà proposée au cours de notre étude du trichlorosilane.

Toutefois ce résultat se heurte à deux difficultés. D'une part, il suggère un transfert considérable de charge alors que la liaison hydrogène entre le chloroforme et la triéthylamine reste relativement faible. En outre, les fortes variations de moment de liaison et de charges partielles qui en résultent devraient entraîner des modifications importantes de l'intensité des bandes correspondant aux vibrations de symétrie E, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Dans ces conditions, nous avons été conduits à examiner un modèle proposé par Thompson et Pimentel (146). Ces auteurs écrivent le moment dipolaire de la molécule de chloroforme sous la forme :

$$\mu' = \mu + f(R)$$

μ' et μ sont les moments dipolaires de la molécule après et avant formation de liaison hydrogène, $f(R)$ est un terme ne dépendant que de la distance entre

l'atome d'hydrogène lié et les électrons de base. La fonction f (R) pourrait correspondre à un moment de transfert de charge.

En dérivant par rapport à une coordonnée de symétrie S_i, on obtient

$$\frac{\partial \mu'}{\partial S_i} = \frac{\partial \mu}{\partial S_i} + \frac{\partial f(R)}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial S_i}$$

Ces relations, qui n'impliquent pas directement de modifications des moments de liaison de la molécule de chloroforme, permettent de déduire que :

- Pour les vibrations de type E l'intensité est la même pour la molécule libre et la molécule associée puisque, dans l'hypothèse de petits mouvements, la distance R ne varie pas.

- Pour les vibrations de type A_1, l'intensité varie quand on passe de la molécule libre à la molécule associée puisque ces vibrations entraînent un mouvement de l'atome d'hydrogène selon la liaison H... accepteur de proton. En outre, Thompson et Pimentel qui s'intéressaient plus particulièrement aux harmoniques, avaient montré que leur modèle prévoyait que seule l'intensité des harmoniques de symétrie A_1 devait être perturbée. Ce modèle semble rendre compte de façon qualitative de nos résultats expérimentaux exposés dans le premier et le second chapitre. Néanmoins il ne conduit pas à des résultats quantitatifs satisfaisants, car à partir des $\frac{\partial \mu'}{\partial S_i}$ et $\frac{\partial \mu}{\partial S_i}$ pour i = 1, 2 et 3 on ne retrouve pas la même valeur numérique pour le terme $\frac{\partial f(R)}{\partial R}$ (tableau II-27).

TABLEAU II-27 - Détermination de la quantité $\frac{\partial f(R)}{\partial R}$ du modèle de Pimentel à partir des valeurs de $\frac{\partial \mu}{\partial S_i}$ pour i = 1, 2, 3.

	$CHCl_3$		$CDCl_3$	
	+ + +	- + +	+ + +	- + +
$\frac{\partial \mu}{\partial S_1}$	- 2,23	2,03	-2,34	1,88
$\frac{\partial \mu}{\partial S_2}$	6,6	3,1	6,1	3,1
$\frac{\partial \mu}{\partial S_3}$	- 1,60	-1,26	-1,93	-1,63

En résumé :

Nous avons tenté tout d'abord de relier les intensités des vibrations fondamentales des chloroformes aux moments de liaison de ces molécules. Nous avons constaté que les résultats obtenus à partir de l'intensité des bandes de symétrie A_1 n'était pas cohérents avec ceux obtenus à partir de l'intensité des bandes de symétrie E et que l'approximation des moments de liaison n'était donc pas satisfaisante. Nous avons également essayé de rendre compte de l'influence de la formation de liaison hydrogène sur l'intensité des bandes d'absorption. Les deux modèles simples que nous avons utilisés, modification des moments de liaison par transfert de charge et contribution d'un moment additionnel dû à la formation de liaison intermoléculaire, permettent de prévoir certains des phénomènes que nous avons observés expérimentalement mais ne conduisent ni l'un ni l'autre à un bon accord quantitatif.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

Les fréquences et les intensités des bandes correspondant à toutes les vibrations fondamentales et à quelques harmoniques des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ ont été mesurées à l'état gazeux et en solution. A partir des résultats expérimentaux nous avons évalué les perturbations du champ de force et des moments de liaison dues aux interactions moléculaires.

Ces perturbations de fréquences observées dans les solvants non polaires sont faibles, par contre la formation de liaison hydrogène entraîne des modifications sensibles non seulement des fréquences des vibrations mettant surtout en jeu le groupement CH ou CD, mais aussi des autres vibrations fondamentales de la molécule à l'exception de ν_3 et ν_6. Elle provoque en outre une exaltation de l'intensité des bandes fondamentales de type A_1 et laisse constante celle des bandes de type E.

Le calcul de la variation du champ de force des molécules de chloroforme en solution montre que le passage de l'état gazeux à l'état dissous dans un solvant non polaire entraîne une faible perturbation de l'ensemble des constantes de force. Par contre, dans un solvant accepteur de proton, des perturbations particulièrement importantes sont observées pour les constantes de force associées au groupement CH ou CD ce qui confirme l'existence d'une interaction spécifique $Cl_3CH\ldots N\lessdot$ et fait apparaître le calcul de vibration comme un moyen d'étude des interactions moléculaires.

Enfin nous avons essayé de rendre compte des perturbations d'intensités par formation de liaison hydrogène. Nous avons fait appel à deux modèles simples, la modification des moments de liaison et la contribution d'un moment additionnel dues à la formation de liaison intermoléculaire. Ces modèles permettent de prévoir certains phénomènes observés mais ne conduisent ni l'un ni l'autre à des résultats quantitatifs satisfaisants.

TROISIEME PARTIE

CONSTANTES DE COMPLEXATION DU CHLOROFORME AVEC LES ACCEPTEURS DE PROTONS. INFLUENCE DES SOLVANTS ET DE LA CONCENTRATION.

De nombreux auteurs ont déterminé la constante de complexation entre le chloroforme ou le deutériochloroforme et certains accepteurs de proton. On rencontre en effet des études par des techniques physicochimiques diverses : les mesures diélectriques (8, 150), les mesures de tension de vapeur et de chaleurs de mélange (57, 77, 102), les méthodes spectroscopiques (9, 16, 20, 29, 32, 33, 38, 39, 59, 61, 72, 74, 78, 83, 88, 101, 104, 137, 142, 154).

Cependant on relève souvent des écarts importants entre les résultats obtenus pour un même complexe. Les causes de ces écarts peuvent être très diverses :

- La faible valeur des constantes de complexation en rend délicate la mesure et entraîne des erreurs relatives toujours importantes.

- En mélange ternaire, on est obligé d'utiliser des concentrations en chloroforme ou en "base" assez élevées et les solutions obtenues peuvent avoir des propriétés très éloignées de celles des solutions idéales de l'acide, la base et le complexe dans le solvant.

- Quand les solutions sont très concentrées en chloroforme il peut exister un équilibre entre les complexes 1-1 et des complexes 1-2 résultant de la fixation de deux molécules de chloroforme sur l'atome accepteur si celui-ci présente plusieurs doublets libres (87).

En outre, on peut rencontrer des difficultés propres aux techniques. Ainsi, par spectroscopie infrarouge, les déterminations de constantes ne sont possibles que si l'on admet que les coefficients d'extinction molaire des bandes utilisées ne dépendent pas de la concentration. De plus, il est difficile de mesurer les constantes de complexation en examinant l'évolution des bandes ν_1 et ν_4 du chloroforme : ces vibrations liées aux mouvements du groupement CH sont souvent masquées par les absorptions de la plupart des autres constituants des mélanges. On a alors recours au deutériochloroforme qui s'associe aux accepteurs de protons dans les mêmes proportions que le chloroforme (13). Néanmoins, laméthode classique (119) qui consisterait à mesurer la densité optique de la bande ν_1 des molécules libres ne peut généralement être utilisée car le déplacement de cette bande lors d'une complexation est faible et il en résulte un fort recouvrement des bandes libre et associée.

Il est apparu, par ailleurs, que la constante de complexation du chloroforme et de certains accepteurs de protons mesurée dans des mélanges ternaires peut varier d'un solvant à l'autre (59). Des observations semblables ont également été faites pour d'autres complexes, soit par liaison hydrogène, soit par transfert de charge (17, 18, 26, 36, 44, 50, 68, 69, 85, 86, 88, 91, 104, 110, 112, 114, 125, 127, 144, 147).

Dans un premier chapitre, nous nous proposerons d'étudier l'influence de la concentration sur les constantes décrivant un équilibre entre molécules de donneur, d'accepteur et de complexe. Nous exposerons ensuite les méthodes d'évaluation des constantes d'association deutériochloroforme-accepteurs de proton et nous discuterons leurs possibilités et leurs limites d'application.

Dans un deuxième chapitre, nous traiterons de l'influence des solvants sur les constantes d'association.

Enfin, nous discuterons dans un troisième chapitre nos résultats numériques concernant l'association du deutériochloroforme avec divers accepteurs.

CHAPITRE I

INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LES CONSTANTES DE COMPLEXATION. METHODES D'EVALUATION DES CONSTANTES DE COMPLEXATION DU DEUTERIOCHLOROFORME ET DES ACCEPTEURS DE PROTON.

La formation d'un complexe C entre un donneur de proton A et un accepteur B dans un solvant inerte S peut être représentée par l'équilibre :

$$A + B \rightleftharpoons C$$

avec

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C \qquad \text{(III-1)}$$

μ_A, μ_B et μ_C sont les potentiels chimiques des constituants A, B, C qui peuvent s'exprimer sous la forme générale :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \, Ln \, \gamma_i \, x_i \qquad \text{(III-2)}$$

Le terme μ_i^* dépend du système de référence choisi pour évaluer le coefficient d'activité γ_i du constituant i de fraction molaire x_i.

On peut définir une constante d'équilibre K :

$$K = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} \cdot \frac{x_C}{x_A \, x_B}$$

indépendante des concentrations , mais dont la valeur numérique dépend du système de référence.

Dans la pratique, deux systèmes de référence sont utilisés :

- Si l'on pose pour A, B, C et S $\gamma_i \longrightarrow 1$ quand $x_i \longrightarrow 1$ (système de référence symétrique), μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i à l'état pur que l'on note habituellement μ_i°. Dans ces conditions, la constante K

déduite des relations (III-1) et (III-2) n'est fonction que des potentiels chimiques des constituants A, B et C purs ; elle est indépendante du solvant.

- Si l'on pose pour A, B, C, $\gamma_i \longrightarrow 1$, quand $x_i \longrightarrow 0$ (système de référence dissymétrique) μ_i^* est un potentiel chimique caractérisant un état pur hypothétique qui conserverait les propriétés de l'état infiniment dilué. Dès lors, μ_i^* est défini pour les molécules du constituant i en interaction uniquement avec le solvant. Dans ces conventions, la constante déduite des relations (III-1) et (III-2) que nous noterons K_x^∞ dépendra de la nature du milieu.

Pour les solutions réelles de concentrations quelconques on définit empiriquement des constantes $K = \frac{|C|}{|A|\,|B|}$ dont les valeurs numériques dépendent des unités choisies pour les concentrations : selon que ces dernières sont des moles par litre, des fractions molaires ou des fractions volumiques, on symbolise respectivement les constantes par K_c, K_x ou K_φ. Entre ces constantes, il existe des relations :

$$K_x = K_c \sum c_i \qquad \text{et} \quad K_\varphi = \frac{\bar{V}_C}{\bar{V}_A \bar{V}_B} K_c$$

$\sum c_i$ étant le nombre de moles par litre de solution, $\bar{V}_C$, $\bar{V}_A$ et $\bar{V}_B$ les volumes molaires partiels de C, A et B exprimés en litre. Ces constantes K_x, K_c et K_φ peuvent dépendre des concentrations.

La constante thermodynamique la plus accessible est K_x^∞ puisque sa détermination revient à extrapoler la constante empirique K_x aux solutions infiniment diluées. Cette extrapolation est relativement facile dans le cas des complexes forts. Pour les complexes faibles, il est pratiquement impossible de la faire de façon satisfaisante car en solution diluée, la fraction des molécules complexées est très faible et les erreurs sur K_x deviennent très grandes.

Pour ces complexes, à défaut de détermination des coefficients d'activité, les seules grandeurs accessibles avec précision expérimentalement sont les constantes empiriques K_x, K_c ou encore K_φ qui dépendent des concentrations. Toutefois, elles en dépendent de façon différente puisque le coefficient qui lie K_x et K_c est fonction lui-même des concentrations. Il est commode, pour représenter empiriquement l'équilibre, de choisir la constante qui varie le moins avec la composition du mélange. Nous allons montrer que c'est la constante K_c et nous appliquerons ensuite ce résultat à l'étude de l'as-

sociation du deutériochloroformeet des accepteurs de proton.

A) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VARIATION DE K_c ET K_x EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DANS LE SYSTEME HEPTYNE-1-ACETONE-TETRADECANE

Il est relativement aisé de déterminer par spectroscopie infrarouge les constantes d'association entre un donneur et un accepteur de proton, si l'on peut observer pour une même vibration deux bandes bien séparées dont l'une est spécifique des molécules libres et l'autre des molécules associées. Il en est souvent ainsi de la vibration de valence ν(XH) du groupement acide des donneurs de proton. Dans un mélange d'accepteur, de donneur, de complexe et de solvant "inerte", on détermine la densité optique de la bande ν(XH) des molécules libres et on la compare à celle que l'on peut mesurer pour des mélanges binaires de donneur et de solvant inerte. On peut ainsi doser les molécules libres en supposant que le cœfficient d'extinction molaire ne varie pas d'un mélange à l'autre et remonter à la constante d'association (119). Cette méthode n'est pas applicable aux solutions de deutériochloroforme et d'accepteur de proton dans un solvant inerte.

Nous avons examiné le système heptyne-1-acétone-tétradécane pour étudier les variations de K_x et K_c en fonction des concentrations relatives de chaque constituant. Plusieurs raisons nous ont fait choisir ce système :

- Tout d'abord, les bandes $\nu(\equiv CH)$ des molécules libres et des molécules associées sont bien séparées pour permettre l'utilisation de la méthode de détermination des constantes que nous venons de rappeler.

- Ensuite, l'heptyne-1, comme le deutériochloroforme, est un composé peu acide ; les constantes d'association avec les accepteurs de proton sont faibles de sorte qu'il nous a été possible d'utiliser de fortes concentrations en acétone.

- Enfin, les volumes molaires des constituants du mélange sont très différents (acétone : 73,3 cm^3, heptyne-1 : 130,3 cm^3, tétradécane : 259 cm^3) ; en faisant varier la concentration en acétone, le nombre total de moles par litre de solution varie de façon très sensible.

On constate sur le tableauIII-1 que, pour des cnncentrations en acétone variant de 2,79 à 5,59 moles par litre, la concentration en heptyne-1

TABLEAU III -1 - Constantes d'association heptyne-1-acétone dans le tétradécane à 25° C.

C°_A	C°_B	C_C	K_c	K_x
0,072	5,59	0,051	0,44	3,4
0,109	4,19	0,070	0,43	2,9
0,144	2,79	0,078	0,43	2,5

C°_A et C°_B : concentrations initiales en heptyne-1 et en acétone exprimées en moles par litre.

C_C : concentration des complexes en moles par litre.

L'incertitude relative sur K_c et K_x est de l'ordre de 10%.

étant toujours faible, la constante K_x varie de 2,5 à 3,4, tandis que la constante K_c ne varie pratiquement pas.

Ce résultat est en accord avec une observation d'Alley et Scott qui, à l'occasion d'une étude par résonance magnétique nucléaire de l'association $C_7F_{15}H$-accepteurs de protonsen mélange binaire en toute proportion, ont observé que la constante K_c dépend peu des concentrations, contrairement à la constante K_x (4).

Dans la suite de cette étude nous avons caractérisé systématiquement les équilibres deutériochloroforme-accepteur par la constante K_c. Nous avons admis que cette dernière ne dépendait pas des proportions relatives des constituants d'une solution. Les quelques résultats expérimentaux que nous avons présentés ci-dessus nous ont suggéré en effet que cette hypothèse était meilleure que celle d'une invariance de la constante K_x ; elle implique que les différences de volumes molaires influent sur l'écart à l'idéalité des solutions. Nous avons évalué la constante thermodynamique K^{∞}_x par la relation $K^{\infty}_x = \frac{K_c}{V_s}$, où V_s est le volume molaire du solvant exprimé en litres.

B) DETERMINATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES CONSTANTES D'ASSOCIATION DU DEUTERIOCHLOROFORME ET DES ACCEPTEURS DE PROTON

1) Utilisation de la bande ν_1

La méthode de détermination des constantes d'association utilisée

dans le paragraphe précédent ne peut généralement pas être appliquée aux systèmes deutériochloroforme-accepteurs de protons car, comme nous l'avons déjà rappelé, les fréquences des bandes ν_1 libre et associée sont souvent trop peu différentes. Par contre, nous avons vu que l'intensité des molécules de deutériochloroforme associées était très supérieure à celle des molécules libres. En appliquant la loi de Beer-Lambert et si les complexes sont de stœchiométrie 1-1, on peut écrire pour une fréquence déterminée du massif d'absorption ν_1 :

$$\frac{D}{l} = \varepsilon_A (C^\circ_A - C_C) + \varepsilon_C C_C \qquad \text{(III-3)}$$

$\frac{D}{l}$ étant la densité optique par unité de longueur, C°_A et C_C la concentration initiale en deutériochloroforme et la concentration en complexe, ε_A et ε_C les coefficients d'extinction molaire des deux espèces. Comme le montre la relation (III-3) la détermination de C_C en vue du calcul de la constante d'association implique la connaissance de ε_A et de ε_C. Si ε_A peut être connu facilement puisqu'il est possible de déterminer sa valeur de l'étude de mélange binaire de solvant "inerte" et de donneur, il n'en est pas de même de ε_C et il faut alors poser une hypothèse supplémentaire.

Kagarise a posé sans le justifier que, pour un ensemble de solutions, l'association du deutériochloroforme et de l'acétone dans l'hexane était décrite par une constante K_c (74). L'analyse que nous avons faite dans le paragraphe précédent semble prouver que K_c est bien constante dans une gamme étendue de concentration ; c'est pourquoi nous pouvons utiliser la méthode proposée par Kagarise ; nous allons en donner le principe et discuter ses limites.

L'expression (III-3) peut encore se mettre sous la forme :

$$\frac{D}{l} = \varepsilon_A C^\circ_A + (\varepsilon_C - \varepsilon_A) C_C$$

En gardant constante la concentration de deutériochloroforme dans un ensemble de solutions de proportions relatives variables en accepteur de protons et en solvant inerte, le terme $\varepsilon_A C^\circ_A$ reste le même pour tous les mélanges. Si l'on donne a priori différentes valeurs à la constante K_c de l'équilibre

$CDCl_3$ + accepteur $\rightleftharpoons$ complexe, on peut calculer dans chaque cas la concentration en complexe à partir de l'expression :

$$K_c = \frac{C_C}{(C^\circ_A - C_C)(C^\circ_B - C_C)}$$

où C°_B est la concentration initiale en accepteur. En portant les grandeurs expérimentales $\frac{D}{l}$ en fonction des concentrations C_C calculées, on obtient un faisceau de courbes dont l'une est une droite. Cette droite correspond à la valeur correcte de K_c.

Un exemple de détermination de constante est donné sur la figure III-1. Compte tenu de l'incertitude sur les densités optiques par

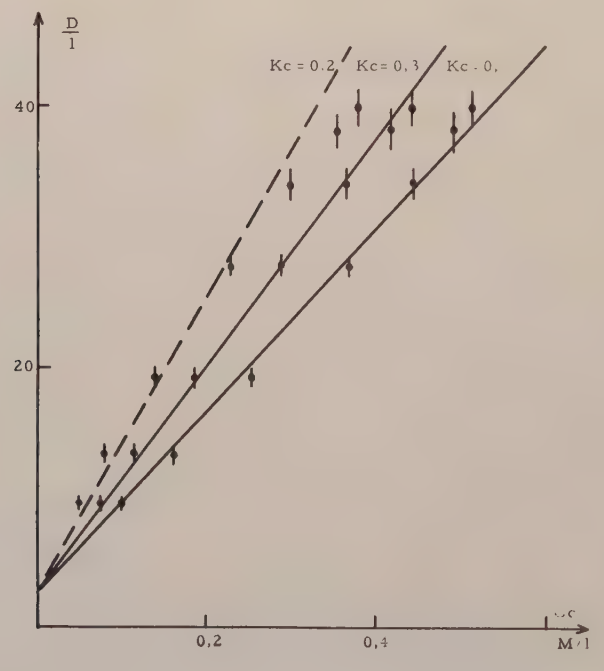

Fig. III-1 - Détermination de la constante d'association du deutériochloroforme et de l'acétone dans le tétrachlorure de carbone par la méthode de Kagarise.
L'incertitude sur la grandeur $\frac{D}{l}$ est figurée par un tiret. Concentration initiale en deutériochloroforme : 0,677 M/l. Concentrations en acétone comprises entre 0 et 7 M/l.

unité de longueur que nous évaluons à 3%, on peut définir plusieurs droites passant par les points expérimentaux. La constante est ainsi entachée d'une forte incertitude. Pour avoir le maximum de précision, on est obligé de faire varier la concentration de l'accepteur dans de larges proportions afin d'avoir des valeurs de C_C s'étalant sur la gamme la plus étendue possible.

Toutefois, on doit veiller à ce que la concentration en accepteur de protons ne soit pas trop inférieure à celle du deutériochloroforme pour éviter la formation de complexes de stœchiométrie 1-2 quand l'atome accepteur est l'oxygène (87).

2) Utilisation de la bande ν_4

Nous avons vu dans la seconde partie que la fréquence de la bande ν_4 du deutériochloroforme est très sensible aux effets intermoléculaires ; dans les solvants accepteurs de protons existent deux bandes de même intensité molaire : l'une caractérise les molécules libres, l'autre de plus haute fréquence, les molécules associées. Tout récemment, Khare, Mitra et Lengyel (78) ont pu déterminé la constante d'association du deutériochloroforme et de la triéthylamine par la méthode classique appliquée à ν_4 : pour ce système en effet les deux bandes sont bien séparées. Denisov et Semenova ont mesuré de très faibles variations d'intensité molaire intégrée du massif ν_4 dans des mélanges en proportions variables de deutériochloroforme et de cyclopentanone et les ont exploitées pour déterminer la constante d'association de ces deux composés (38).

Nous avons noté cependant que les variations d'intensité molaire du massif ν_4, quand on passe d'une solution de deutériochloroforme dans un solvant inerte à une solution dans un accepteur de protons, sont de l'ordre des erreurs expérimentales. Nous avons considéré pour notre part que les intensités molaires intégrées des molécules libres et associées étaient les mêmes pour déterminer les constantes d'association entre le deutériochloroforme et certains accepteurs de protons. Dans ces conditions, le rapport des concentrations C_A et C_C des molécules libres et associées est égal au rapport des intensités intégrées des bandes ν_4 caractérisant chaque espèce de molécule. En supposant que les courbes d'absorption sont des courbes de Lorentz on en déduit la relation :

$$\frac{C_A}{C_C} = \frac{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{A} \; D_{max}^{A}}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{C} \; D_{max}^{C}} \qquad \text{(III-4)}$$

$\Delta\nu^{A}_{\frac{1}{2}}$ et $\Delta\nu^{C}_{\frac{1}{2}}$: largeur des bandes libre et associée à la demi-intensité,

D^{A}_{max} et D^{C}_{max} : densité optique des bandes au maximum d'absorption.

Dans l'hypothèse de la formation de complexes 1-1 on a d'autre part :

$$C_C + C_A = C^{\circ}_A$$
$$C_C + C_B = C^{\circ}_B$$

et l'on peut remonter à partir des expressions précédentes à la constante K_c.

Nous avons porté sur le tableau III-2 une série de mesu-

TABLEAU III-2 - Association du deutériochloroforme et de l'acétone dans le sulfure de carbone et intensité du massif ν_4 à 25° C.

A	$\frac{C_C}{C_A}$	C°_A	C°_B	K_c
11500	0,50	0,339	1,37	0,40
10600	0,89	0,416	2,21	0,44
10300	1,31	0,418	3,38	0,42
10000	2,02	0,390	4,50	0,48
9600	2,52	0,570	5,44	0,50
9300	3,12	0,570	6,62	0,50

A :intensité du massif ν_4 exprimée en litre $mole^{-1}$ cm^{-2}.
C°_A et C°_B : concentrations initiales en deutériochloroforme et en acétone exprimées en moles par litre.
C_C : concentration des complexes en molespar litre.

res pour le système acétone-deutériochloroforme dans le sulfure de carbone : on voit que, aux incertitudes expérimentales près, l'intensité totale du massif reste bien constante ; en outre la variation de la constante K_c n'excède pas 10%. L'application de cette méthode de mesure implique les conditions suivantes :

- Le chevauchement des bandes libre et associée ne doit pas être trop important de façon à pouvoir évaluer chaque terme de l'expression (III-4). Dès lors, on ne peut étudier qu'un nombre limité de système deutériochloroforme-accepteurs de protons.

- Les surfaces des bandes libre et associée ne doivent pas être trop différentes afin que le rapport $\frac{C_A}{C_C}$ ne soit pas entaché d'une trop forte incertitude. C'est ainsi qu'on ne peut étudier généralement par cette méthode un même système en mélange binaire et en mélange ternaire, le rapport convenable des concentrations des molécules libres et associées ne pouvant être obtenu facilement à la fois dans les deux cas.

- Quand l'atome accepteur est l'oxygène, la concentration de l'accepteur de proton doit être maintenue supérieure à celle du donneur de façon à rendre négligeable la proportion de complexes 1-2 (87).

Comme le montre la relation (III-4) l'incertitude sur les constantes d'association K_c est liée aux incertitudes sur les largeurs à la demi-intensité et sur les densités optiques des bandes relatives aux molécules libres et aux molécules associées. Pour mesurer chacune de ces grandeurs, nous avons décomposé le massif ν_4 en admettant d'une part l'additivité des densités optiques à toutes les fréquences du massif et d'autre part en supposant que la forme de chaque bande était indépendante de la concentration relative des diverses espèces en présence. Dans ces conditions, nous estimons à 40% la précision sur les constantes d'association K_c.

<u>En résumé</u> :

L'examen de solutions concentrées dans lesquelles s'établit un équilibre accepteur + donneur $\rightleftharpoons$ complexe nous a permis de constater que la constante empirique K_c exprimée en litre mole^{-1} dépendait peu des variations de concentration ; il n'en est pas de même pour la constante empirique K_x déterminée à partir des concentrations exprimées en fraction molaire. On peut, à partir de ce résultat, évaluer la constante thermodynamique. Ce résultat nous a également permis de justifier une méthode de détermination des constantes d'association proposée par Kagarise. Nous avons discuté les possibilités de cette méthode appliquée à la vibration ν_1 du deutério-

chloroforme. Enfin, nous avons décrit une méthode nouvelle de détermination des constantes d'association K_c du deutériochloroforme et des accepteurs de protons en utilisant la vibration ν_4 de la molécule $CDCl_3$; nous en avons discuté la validité et précisé les limites d'application.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES CONSTANTES DE COMPLEXATION DEUTERIOCHLOROFORME-ACETONE ET HEPTYNE-1-ACETONE

Nous avons déjà signalé que les constantes d'association soit par liaison hydrogène, soit par transfert de charge entre deux corps A et B mis au sein d'un solvant S varient en fonction de S lui-même (17, 18, 26, 36, 44, 50, 68, 69, 85, 86, 88, 91, 104, 110, 112, 114, 125, 127, 144, 147).

Deux façons d'aborder le problème peuvent être proposées. Dans la première, les interactions peuvent être qualifiées de "chimiques" : on fait intervenir des équilibres multiples du type :

$$A + B \rightleftharpoons C \qquad (1)$$

$$A + S \rightleftharpoons AS \qquad (2)$$

$$B + S \rightleftharpoons BS \qquad (3)$$

ou encore on admet que chaque entité A, B et C possède une couche de molécules de solvant, ce qui donne lieu à un équilibre :

$$A\,Sn + B\,Sm \rightleftharpoons Cp + qS$$

Il n'est pas simple, à partir de tels modèles, de prévoir les effetsde solvants sur les constantes de complexation car cela nécessiterait soit la connaissance des constantes des équilibres (2) et (3), soit la connaissance de la constitution exacte de la couche de solvatation. On peut d'autre part chercher une interprétation "physique" : on essaie alors de relier les phénomènes observés à des propriétés physiques du milieu : dans cet esprit, on peut citer un travail récent de Weisbecker et Ginet qui ont relié les constantes aux propriétés diélectriques des solutions (151).

Dans ce chapitre, nous allons proposer une explication des effets de solvant sur les constantes d'association : nous introduirons certaines propriétés physiques des solvants et nous tiendrons aussi compte des dimensions des différentes espèces de particules en présence. La première partie sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et la seconde à leur discussion.

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons déterminé par spectroscopie infrarouge les constantes de complexation du couple deutériochloroforme-acétone dans divers solvants. Par suite des difficultés expérimentales de détermination de ces constantes, nous avons également étudié l'équilibre de complexation de l'heptyne-1 et de l'acétone.

Pour le premier système, nous avons utilisé la méthode de Kagarise précédemment décrite et appliquée à la vibration ν_1 du deutériochloroforme. Pour le second, nous avons utilisé la méthode classique (119).

Nous nous sommes limités à des domaines de concentrations tels que d'une part les complexes 1-1 $Cl_3CD\ldots O{=}C(CH_3)_2$ soient prépondérants par rapport aux complexes 2-1 $(Cl_3CD)_2\ldots O{=}C(CH_3)_2$ (87) et que, d'autre part, la quantité de molécules d'heptyne-1 autoassociées soit très faible (63). Par suite de la faible acidité de l'heptyne-1 et du deutériochloroforme, nous avons dû utiliser des solutions fortement concentrées en acétone. Comme l'autorise l'analyse faite plus haut, nous avons admis que la constante K_c était indépendante de la concentration et nous avons calculé la constante thermodynamique K_x^∞ en l'assimilant à la constante K_x en solutions infiniment diluées par la relation $K_x^\infty = K_c . C_s$, C_s étant le nombre de moles de solvant par litre.

Les constantes d'association K_c et K_x^∞ des systèmes deutériochloroforme-acétone et heptyne-1-acétone mesurées dans divers solvants sont réunies dans les tableaux III-3 et III-4. On voit qu'elles varient avec le milieu. Nous allons essayer de relier ces variations à certaines caractéristiques physiques dessolvants.

TABLEAU III-3 - Constantes d'association du deutériochloroforme et de l'acétone dans quelques solvants à 25° C.

Solvants	K_c	K_x^{∞}
n-hexane	0,85 ± 0,15	6,4 ± 1,1
n-décane	0,85 ± 0,15	4,4 ± 0,8
n-tétradécane	0,85 ± 0,15	3,3 ± 0,6
n-hexadécane	0,85 ± 0,15	2,9 ± 0,5
Tétrachlorure de carbone	0,40 ± 0,15	4,1 ± 1,5
Sulfure de carbone	0,40 ± 0,15	6,4 ± 2,4

TABLEAU III-4 - Constantes d'association heptyne-1-acétone dans divers solvants à 25° C.

Solvants	K_c	K_x^{∞}	δ^* $\frac{1}{2}$ (cal $\frac{1}{2}$ cm$^{-\frac{3}{2}}$)	V_s
ClF_2CCl_2F	0,29 ± 0,04	2,4 ± 0,4	7,3	120
n-hexane	0,45 ± 0,04	3,4 ± 0,4	7,3	132
n-décane	0,43 ± 0,04	2,2 ± 0,2	7,7	196
n-tétradécane	0,43 ± 0,04	1,7 ± 0,2	8,0 **	259
Cyclohexane	0,44 ± 0,05	4,0 ± 0,4	8,2	109
Tétrachlorure de carbone	0,32 ± 0,04	3,3 ± 0,4	8,6	97
Tétrachloroéthylène	0,28 ± 0,04	2,7 ± 0,4	9,3	103
Sulfure de carbone	0,28 ± 0,04	4,6 ± 0,6	10,0	61

* paramètres de solubilité tirés des références (57, 58).

** δ de l'hexadécane

V_s ; volumes molaires en cm^3 à 25° C.

B) DISCUSSION

Le potentiel chimique du constituant i d'un mélange peut s'écrire :

$$\mu = \mu_i^{\circ} + \mu_i^M \qquad \text{(III-5)}$$

μ_i° étant le potentiel chimique du constituant à l'état pur et μ_i^M le potentiel chimique de mélange lié à l'enthalpie libre de mélange ΔG^M par la relation :

$$\mu_i^M = \frac{\partial (\Delta G^M)}{\partial n_i}$$

n_i est le nombre de molécules du constituant i alors que ΔG^M est relié aux enthalpie et entropie de mélange ΔH^M et ΔS^M par la relation :

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M.$$

On voit dès lors que, si l'on sait évaluer chaque terme de ΔG^M, on peut espérer expliquer les variations des constantes d'association en fonction des solvants. A cet effet, nous allons utiliser certains modèles de solutions proposés par différents auteurs.

1) Hypothèse des solutions régulières

Dans ce modèle proposé par Hildebrand et Scott (57, 58), on peut exprimer l'enthalpie de mélange sous la forme :

$$\Delta H^M = V \sum_i \sum_j \varphi_i \varphi_j (\delta_i - \delta_j)^2$$

V est le volume du mélange et φ_i la fraction volumique du constituant i définie par la relation :

$$\varphi_i = \frac{n_i \bar{V}_i}{\sum n_i \bar{V}_i}$$

où $\bar{V}_i$ est le volume molaire partiel du constituant i et n_i le nombre de moles ; δ_i est le paramètre de solubilité du constituant i, c'est-à-dire son énergie de vaporisation par cm^3 élevée à la puissance un demi (57, 58). L'entropie de mélange s'écrit d'autre part :

$$\Delta S^M = - R \sum_i n_i \, Ln \, x_i$$

x_i étant la fraction molaire du constituant i.

En explicitant la relation (III-5), onobtient :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \bar{V}_i \left[\sum_j (\delta_i - \delta_j)\, \varphi_j \right]^2 + R\ T\ Ln\ x_i \qquad \text{(III-6)}$$

Dans une solution de A B et C dans S, si les concentrations de A, de B et par conséquent de C sont faibles, les termes φ_A, φ_B et φ_C sont négligeables devant φ_S qui est voisin de 1.

Pour les constituants A, B et C, la relation (III-6) devient :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \bar{V}_i\, (\delta_i - \delta_S)^2 + R\ T\ Ln\ x_i$$

En explicitant les valeurs de μ_i dans l'équation (III-1), on trouve :

$$\mu_C - (\mu_A + \mu_B) = \mu_C^\circ - (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ) + \bar{V}_C\, (\delta_C - \delta_S)^2 - \left[\bar{V}_A (\delta_A - \delta_S)^2 + \bar{V}_B (\delta_B - \delta_S)^2 \right]$$
$$+ R\ T\ Ln \frac{x_C}{x_A\, x_B} = 0$$

Si l'on admet que d'une part les volumes molaires partiels sont égaux aux volumes molaires et que d'autre part le volume molaire du complexe est égal à la somme des volumes molaires de l'acide et de la base, on peut écrire avec

$$K_x^\infty = \frac{x_C}{x_A\, x_B}$$

$$-R\ T\ Ln\ K_x^\infty = \mu_C^\circ - (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ) + V_A\, (\delta_C^2 - \delta_A^2) + V_B\, (\delta_C^2 - \delta_B^2)$$
$$- 2 \left[V_A\, (\delta_C - \delta_A) + V_B\, (\delta_C - \delta_B) \right] \delta_S$$

ou encore

$$\log K_x^\infty = a_1 + b\, \delta_S \qquad \text{(III-7)}$$

avec $$a_1 = - \frac{\mu_C^\circ - (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ) + V_A\, (\delta_C^2 - \delta_A^2) + V_B\, (\delta_C^2 - \delta_B^2)}{2{,}303\ R\ T}$$

$$\text{et } b = \frac{2\left[V_A(\delta_C - \delta_A) + V_B(\delta_C - \delta_B)\right]}{2{,}303\ R\ T}$$

Sur la figure III-2 nous avons comparé $\log K_x^{\infty}$ et le paramètre de solubilité des solvants : on n'observe pas de relation simple comme le suggérerait la relation (III-7). Nous en déduisons que le choix du modèle n'est pas satisfaisant. C'est pourquoi nous allons maintenant tenir compte des différences de taille des divers constituants en présence dans les solutions puisque pour la gamme des solvants que nous avons utilisés les volumes molaires peuvent varier de façon notable d'un composé à l'autre (tableau III-4).

2) Correction de l'effet entropique dû à la différence des volumes molaires des constituants

Quand dans une solution, la taille des molécules varie d'une espèce à l'autre, la relation de Huggins-Flory (45, 62) permet d'écrire l'entropie de mélange sous la forme :

$$\Delta S_M = -R \sum n_i \log \varphi_i$$

Si l'on utilise encore l'expression de l'enthalpie de mélange des solutions régulières, le potentiel μ_i devient :

$$\mu_i = \mu_k^{\circ} + \bar{V}_i \left[\sum_j (\delta_i - \delta_j)\varphi_j\right]^2 + R\,T\left[\text{Ln}\,\varphi_i + \sum_j \varphi_j \left(1 - \frac{\bar{V}_i \sum_j n_j}{\sum_j n_j \bar{V}_j}\right)\right]$$

pour les concentrations faibles de A, B et C on peut encore écrire :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \bar{V}_i (\delta_i - \delta_S)^2 + R\,T\left(\text{Ln}\,\varphi_i + 1 - \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_S}\right)$$

i = A, B ou C.

Un développement analogue à celui que nous avons fait précédemment conduit à l'équation :

$$\mu_C^{\circ} - (\mu_A^{\circ} + \mu_B^{\circ}) + \bar{V}_A(\delta_C^2 - \delta_A^2) + \bar{V}_B(\delta_C^2 - \delta_B^2) - 2\left[\bar{V}_A(\delta_C - \delta_A) + \bar{V}_B(\delta_C - \delta_B)\right]\delta_S + RT\left(\text{Ln}\frac{\varphi_C}{\varphi_A \varphi_B} - 1\right) = 0.$$

En faisant les mêmes approximations que précédemment sur les volumes molaires on obtient l'expression :

$$\log \frac{\varphi_C}{\varphi_A \varphi_B} - \frac{1}{2,303} = a_1 + b \delta_S$$

dans laquelle a_1 et b ont la même signification que dans la relation (III-7) ou encore :

$$\log \frac{\varphi_C}{\varphi_A \varphi_B} = \log K_\varphi = a_2 + b \delta_S \qquad \text{(III-8)}$$

avec $a_2 = a_1 + \frac{1}{2,303}$ et K_φ étant la constante d'équilibre exprimée en fraction volumique.

En supposant toujours que le volume molaire du complexe C est la somme des volumes molaires de A et de B, on a :

$$\frac{\varphi_C}{\varphi_A \varphi_B} = K_c \frac{V_A + V_B}{V_A V_B}$$

et la relation (III-8) peut encore s'écrire :

$$\log K_c = a + b \delta_S \qquad \text{(III-9)}$$

avec $a = a_2 - \log \frac{V_A + V_B}{V_A V_B}$ et K_c étant la constante d'équilibre exprimée en litre. $mole^{-1}$.

La relation (III-9) permet de prévoir une relation linéaire entre $\log K_c$ et $\log K_\varphi$ et le paramètre de solubilité δ_S du solvant. La figure III-3 montre que les solvants non polaires se rangent bien sur une droite conformément à la relation (III-9) tandis que le point correspondant au trichloro-1,1,2-trifluoro-1,2,2 - éthane est situé à l'extérieur de la droite ; sa polarité en est peut-être responsable. Notons que notre résultat a aussi été appliqué avec succès à l'association par transfert de charge entre l'iode et la pyridine dans une gamme de solvants non polaires (120).

3) Expression de l'enthalpie de mélange en fonction des propriétés diélectriques du milieu

Considérant la variation d'enthalpie décrivant la réaction

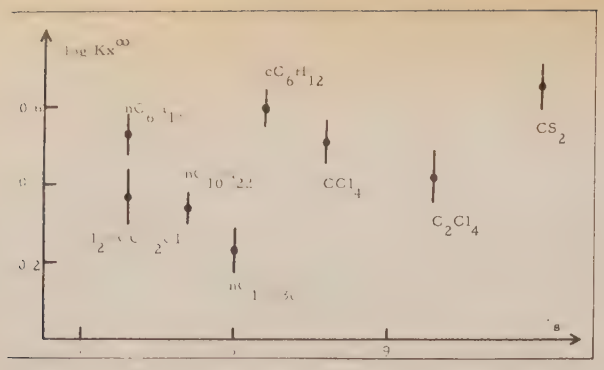

Fig. III-2 - Système heptyne-1-acétone : comparaison de $\log K_x^{\infty}$ et des paramètres de solubilité δ_S des solvants. L'incertitude sur $\log K_x^{\infty}$ est représentée par un tiret.

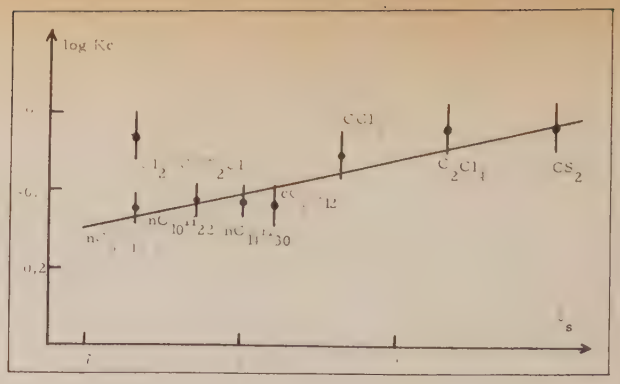

Fig. III-3 - Système heptyne-1-acétone : comparaison de $\log K_c$ et des paramètres de solubilité δ_S des solvants.

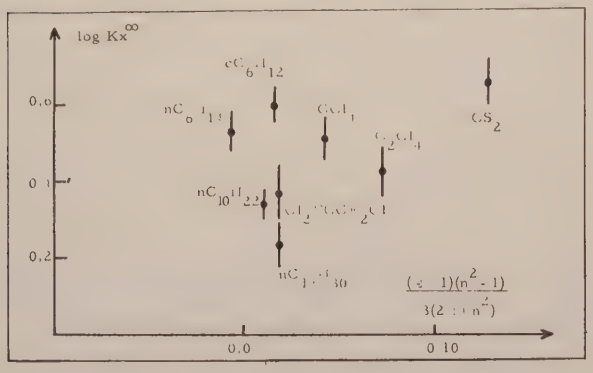

Fig. III-4 - Système heptyne-1-acétone : comparaison de $\log K_x^{\infty}$ et des propriétés diélectriques des solvants.

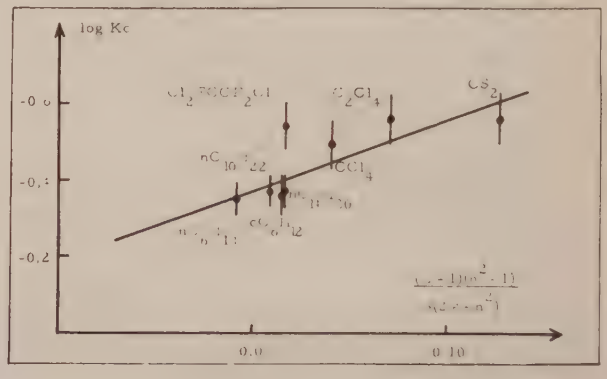

Fig. III-5 - Système heptyne-1-acétone : comparaison de $\log K_c$ et des propriétés diélectriques des solvants.

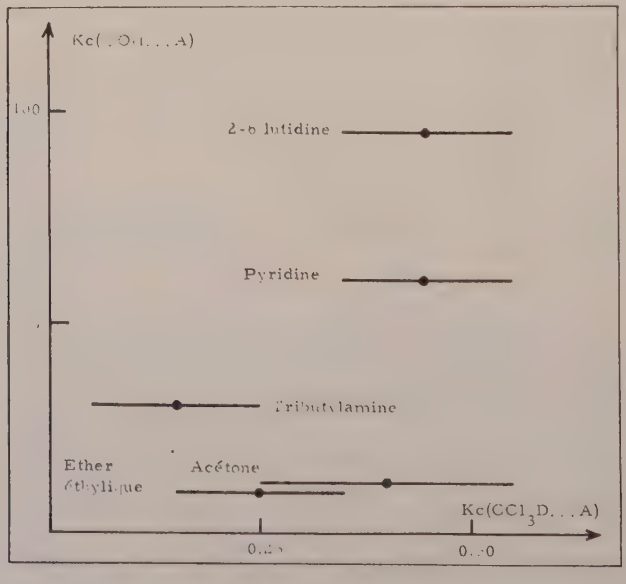

Fig. III-6 - Comparaison des constantes d'association d'une série d'accepteurs de protons avec le phénol et avec le deutériochloroforme.
Les constantes d'association sont exprimées en litre/mole. Les tirets figurent l'incertitude sur les valeurs que nous avons déterminées.

$A + D \rightleftharpoons C$ dans un milieu de constante diélectrique ε et d'indice de réfraction n, Weisbecker et Ginet (151) ont proposé la relation :

$$\Delta H = \Delta H_o + \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\varepsilon + n^2)} \left(\frac{\mu_A^2}{\alpha_A} + \frac{\mu_B^2}{\alpha_B} - \frac{\mu_C^2}{\alpha_C} \right)$$

μ et α sont les moments dipolaires et les polarisabilités des différentes espèces, ΔH_o est la variation d'enthalpie de la réaction d'association des molécules isolées, alors que le second terme de l'expression traduit la variation de l'enthalpie de solvatation des molécules en présence. Les auteurs en déduisent :

$$\text{Ln } K^\circ_x = L_n K_x + \frac{f(\varepsilon)}{R\,T} \left(\frac{\mu_A^2}{\alpha_A} + \frac{\mu_B^2}{\alpha_B} - \frac{\mu_C^2}{\alpha_C} \right) \text{ avec } f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\varepsilon + n^2)}$$

K°_x étant la constante pour les molécules isolées et K_x la constante pour les molécules en solution ; ils ont vérifié cette relation en étudiant la constante d'association du chloroforme et de la triéthylamine en proportion variable dans le cyclohexane.

Nous avons transposé le résultat de Weisbecker et Ginet à nos données expérimentales concernant non pas un système accepteur-donneur de proton en proportion variable dans un solvant inerte, mais un système tel que les constituants soient dilués dans divers solvants de constante diélectrique et d'indice de réfraction différents. De même que l'on n'observait pas de relation entre $\log K_x^\infty$ et δ_S on ne peut en définir entre $\log K_x^\infty$ et $f(\varepsilon)$ (fig. III-4).

Par contre, pour les solvants non polaires, on peut définir une relation linéaire entre $\log K_c$ et $f(\varepsilon)$ de laquelle s'écarte le point correspondant au trichloro-1,1,2-trifluoro-1,2,2-éthane qui est polaire (fig. III-5). Cette représentation des effets de solvant apparaît être équivalente à celle que nous avons développée à partir des paramètres de solubilité. On pouvait pourtant espérer qu'un modèle diélectrique rendrait mieux compte de la polarité du milieu ; on voit qu'il n'en est rien et actuellement il semble que les effets des solvants polaires sur les constantes d'association ne peuvent être prévus que par une méthode empirique proposée récemment par Lassègues (90).

En résumé :

Nous avons déterminé les constantes de complexation K_c et K_x^{∞} des systèmes deutériochloroforme-acétone et heptyne-1-acétone dans différents solvants. Elles dépendent beaucoup de la nature de ces derniers. Nous avons proposé une interprétation de leurs variations à partir des théories des solutions de Hildebrand et Scott et de Flory et Huggins. Nous avons établi une relation simple entre les constantes K_c et le paramètre de solubilité des solvants. Cette relation est bien vérifiée pour tous les solvants non polaires. On observe également une relation simple entre les constantes K_c et une fonction de la constante diélectrique des solvants. Par contre, nous n'avons pu obtenir de relation dans le cas de la constante K_x^{∞} ; ceci nous semble être dû au rôle important joué par l'entropie de mélange.

CHAPITRE III

COMPARAISON DES CONSTANTES DE COMPLEXATION DU DEUTERIOCHLOROFORME AVEC DIVERS ACCEPTEURS DE PROTONS

Nous avons déjà utilisé le deutériochloroforme comme donneur de proton dans notre étude des effets de solvants sur les constantes d'équilibre. Cependant la complexation entre le deutériochloroforme et divers accepteurs de protons constitue en elle-même un objet d'étude à cause du caractère faiblement donneur de la molécule de deutériochloroforme.

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats que nous avons obtenus.

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons porté sur les tableaux III-5 et III-6 les constantes de complexation entre le deutériochloroforme et divers accepteurs de protons mesurées par lesméthodes que nous avons exposées dans le premier chapitre. Les solvants dans lesquels les mesures ont été effectuées sont également indiqués. On peut remarquer que nos résultats se placent dans l'intervalle défini par les valeurs extrêmes obtenues antérieurement par divers auteurs (tableaux III-7 et III-8).

En ce qui concerne les mélanges binaires deutériochloroforme-acétone, le spectre dans la région de la vibration ν_4 montre toutefois qu'en gros excès d'acétone les molécules de deutériochloroforme associées sont beaucoup plus nombreuses que les molécules libres ; ceci est en désaccord avec les résultats de certains auteurs (57, 77) qui proposent une constante K_x du chloroforme et de l'acétone en mélange binaire voisine de 1 impliquant la présence en solutions diluées de quantités de molécules $CHCl_3$ libres et as-

TABLEAU III-5 - Constantes d'association du deutériochloroforme avec quelques accepteurs de protons déterminées par l'étude de la bande d'absorption ν_1 à 25° C.

Accepteurs	Solvant inerte	K_c	K_x^{∞}
Acétone	Tétrachlorure de carbone	0,40 ± 0,15	4,1 ± 1,5
Acétone	Sulfure de carbone	0,40 ± 0,15	6,4 ± 2,4
Ether éthylique	n-hexane	0,42 ± 0,15	3,4 ± 1,2
Ether éthylique	Tétrachlorure de carbone	0,25 ± 0,10	2,6 ± 1,0
Tributylamine	Tétrachlorure de carbone	0,15 ± 0,10	1,5 ± 1,0
Pyridine	Tétrachlorure de carbone	0,45 ± 0,10	4,6 ± 1,0
Lutidine-2,6	Tétrachlorure de carbone	0,45 ± 0,10	4,6 ± 1,0

TABLEAU III-6 - Constantes d'association du deutériochloroforme avec quelques accepteurs de protons déterminées par l'étude de la bande d'absorption ν_4 à 25° C.

Accepteurs	Nature du mélange	K_c	K_x^{∞}
Triéthylamine	binaire	0,37 ± 0,15	2,6 ± 1,1
Tributylamine	binaire	0,19 ± 0,08	0,80± 0,34
Ether éthylique	ternaire (CS_2)	0,35 ± 0,14	5,80±2,3
Ether isopropylique	ternaire (CS_2)	0,34 ± 0,14	5,6 ± 2,3
Ether butylique	binaire	0,28 ± 0,11	1,7 ± 0,7
Tétrahydropyranne	ternaire (CS_2)	0,33 ± 0,13	5,5 ± 2,2
Dioxanne	ternaire (CS_2)	0,34 ± 0,14	5,6 ± 2,3
Eucalyptol	binaire	0,57 ± 0,23	3,4 ± 1,4
Eucalyptol	ternaire (CS_2)	0,62 ± 0,25	10,3 ± 4,1
Acétone	ternaire (CS_2)	0,46 ± 0,18	7,6 ± 3,0

TABLEAU III-7 - Constantes d'association du chloroforme et de divers accepteurs de protons déterminées par diverses techniques physicochimiques.

Accepteurs	K_x	K_c	Températures	Nature du mélange	Références
Triéthylamine	3 ± 1	0,42 ±0,14	28°	binaire	61
Triéthylamine	2,76	0,386	25°	binaire	137
Triéthylamine	4 ± 1	0,56 ±0,14	25°	binaire	104
Triéthylamine	1	0,14		binaire	150
Triéthylamine	4,2 ± 0,2	0,45 ±0,02	25°	ternaire(cyclohexane)	32
Triéthylamine	4,7 ± 0,12	0,51 ±0,01	25°	ternaire(cyclohexane)	59
Triéthylamine	4,55 ± 0,45	0,67 ±0,07	17°5	ternaire(heptane)	39
n-propylamine	3,3	0,45		binaire	150
Di-n-propylamine	1,2	0,16		binaire	150
n-butylamine	2	0,20		binaire	150
Tributylamine	1,14	0,27	25°	binaire	137
Pyridine	1,90 ± 0,04	0,183±0,004	25°	ternaire (CCl_4)	59
Pipéridine	9	1,32	17°5	ternaire (heptane)	39
Acétonitrile	1,14 ± 0,04	0,110±0,004	25°	ternaire (CCl_4)	59
Triéthylcarbinol	3,9	0,38	25°	ternaire (CCl_4)	16
Benzène	1,06 ± 0,30	0,114±0,032	25°	ternaire(cyclohexane)	32
Acétone	1,8 ± 0,6	0,13 ±0,04	28°	binaire	61
Acétone	2 ± 0,2	0,146±0,015	25°	binaire	137
Acétone	1,25	0,092		binaire	57
Acétone	0,967	0,0709	25°	binaire	77
Acétone	1,89	0,182		ternaire (CCl_4)	29
Oxyde d'éthyle	2,36	0,245	33°	binaire	57
Oxyde d'éthyle	3,75	0,389	25°	binaire	137
Oxyde d'éthyle	3,76 ± 0,10	0,406±0,010	25°	ternaire(cyclohexane)	59
Oxyde d'éthyle	1,46 ± 0,04	0,141	25°	ternaire (CCl_4)	59
Oxyde d'isopropyle	2,07 ± 0,08	0,200±0,008	25°	ternaire (CCl_4)	59
Tétrahydrofuranne	5,44	0,587	26°7	ternaire(cyclohexane)	33
Dioxanne	0,91	0,077	25°	binaire	137
Dioxanne	1,11	0,094	50°	binaire	102
Dioxanne	1,4	0,12	20°	binaire	8
Oxychlorure de phosphore	8,8	0,81	10°	binaire	142

Valeurs que nous avons nous-mêmes calculées à partir des K_x données par les différents auteurs par la relation $K_c = \frac{K_x}{\sum C_i}$ en considérant que les mélanges binaires sont très dilués en chloroforme et que les mélanges ternaires sont très dilués à la fois en chloroforme et en accepteur.

TABLEAU III-8 - Constantes d'association du chloroforme ou du deutériochloroforme et de divers accepteurs de protons déterminées par spectroscopie infrarouge.

Accepteurs	K_c	K_x^{∞} *	Températures	Nature de mélange	Références
Triéthylamine	0,37 ± 0,10	3,8 ± 1,0	25°	ternaire (CCl_4)	9
Triéthylamine	0,133 ± 0,004	0,95 ± 0,03	25°	binaire	78
Oxyde d'éthyle	0,33 ± 0,09	3,2 ± 0,9		binaire	20
Oxyde d'éthyle	0,9 ± 0,4	8,7 ± 3,8		binaire	72
Oxyde d'éthyle	0,8 ± 0,2	7,7 ± 1,9		binaire	101
Oxyde d'éthyle	0,3 ± 0,2	2,9 ± 1,9		ternaire (CCl_4)	72
Iodure de n-butyle	0,19 ± 0,02	1,67 ± 0,17		binaire	20
Iodure de n-butyle	0,6 ± 0,4	5,3 ± 3,5		binaire	72
Diméthyl-2,6-heptanone-4	0,6 ± 0,35	3,4 ± 2,0		binaire	38
Cyclopentanone	1,2 ± 0,15	13,5 ± 1,7		binaire	38
Acétone	0,9 ± 0,05	6,9 ± 0,4	31°	ternaire (hexane)	74
Acétone	1,2 ± 0,3	11,1 ± 2,8	30°	ternaire(cyclohexane)	154
Butanone	1,3	13,5		ternaire (CCl_4)	83
Benzoate de méthyle	0,6	6,2		ternaire (CCl_4)	83

* Valeurs que nous avons nous-mêmes calculées à partir des K_c donnés par les différents auteurs par la relation $K_x^{\infty} = K_c \sum c_i$ en considérant que les mélanges binaires sont très dilués en halogénoforme et que les mélanges ternaires sont très dilués à la fois en halogénoforme et en accepteur.

sociées peu différentes.

Enfin on peut constater que pour l'association de l'acétone et du deutériochloroforme dans le sulfure de carbone, seul cas où nous avons pu utiliser les deux méthodes de mesure, nos valeurs des constantes sont sensiblement égales.

B) DISCUSSION

Deux remarques sont suggérées par nos résultats :

- les constantes d'association mesurées dans un même solvant ne varient pas beaucoup quand on change la nature de l'accepteur lié au deutériochloroforme. Ce résultat s'oppose à ce que l'on observe quand on utilise un acide plus fort comme par exemple le phénol (52, 53) : ainsi pour les couples $CDCl_3$-lutidine-2, 6 et $CDCl_3$-acétone d'une part, phénol-lutidine-2, 6 et phénol-acétone d'autre part, les rapports des constantes d'association sont respectivement de l'ordre de 1 et de l'ordre de 8. On remarque en outre l'absence de parallélisme entre les variations des constantes d'association du deutériochloroforme et du phénol avec les accepteurs de protons (fig. III-6) : le phénol s'associe par exemple plus avec la tributylamine qu'avec l'acétone alors que le contraire est observé pour le deutériochloroforme. On confirme ainsi qu'une échelle de basicité n'est pas absolue mais qu'elle dépend de l'acide considéré comme l'avaient déjà suggéré Leicknam (94), puis Lauransan (91);

- on constate que la variation d'une constante de complexation deutériochloroforme-accepteur de proton en fonction du solvant est du même ordre de grandeur que celle observée dans un solvant donné quand on change la nature de l'accepteur. Toute comparaison des constantes d'association de plusieurs couples deutériochloroforme-accepteur est donc illusoire si les déterminations ne sont faites dans le même milieu. Ces résultats obligent en outre à se demander s'il est licite d'appliquer à des complexes aussi faibles un modèle de solution idéale associée.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration et des solvants sur les constantes d'association par liaison hydrogène faible ; nous avons appliqué nos résultats à la détermination des constantes de complexation deutériochloroforme-accepteur de protons.

L'examen de solutions concentrées au sein desquelles s'établit l'équilibre accepteur + donneur $\rightleftharpoons$ complexe nous a permis de constater que la constante K_c exprimée en litre mole^{-1} dépendait peu des concentrations tandis qu'il n'en est pas de même pour la constante K_x déterminée à partir des concentrations exprimées en fraction molaire. En utilisant ce résultat nous avons pu discuter différentes méthodes applicables à la détermination des constantes d'association faibles qui caractérisent la complexation du deutériochloroforme et des accepteurs de protons.

Nous avons montré que la constante de complexation dépend fortement de la nature du solvant. Les solutions ne peuvent donc pas être considérées comme des solutions idéales associées. A partir des théories de Hildebrand et Scott sur l'enthalpie de solvatation et de Flory et Huggins sur l'entropie de mélange, nous avons déduit une relation simple entre la constante d'association K_c et le paramètre de solubilité des solvants qui est vérifiée expérimentalement. On peut également relier ces constantes K_c mesurées dans différents solvants aux propriétés diélectriques du milieu comme le suggère un modèle proposé par Weisbecker et Ginet.

Enfin dans le cas particulier du deutériochloroforme, nous avons montré que la variation de la constante de formation d'un complexe avec un accepteur de protons en fonction du solvant est du même ordre de grandeur que celle observée dans un solvant donné quand on change la nature de l'accepteur. Ce résultat oblige à nouveau à se demander s'il est légitime d'appliquer à des complexes aussi faibles un modèle de solution idéale associée.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était d'explorer les possibilités de la spectroscopie infrarouge dans l'étude des interactions moléculaires faibles. Nous avons d'abord analysé les effets de solvants sur les fréquences de valence de quelques groupements XH peu polaires et sur l'ensemble des vibrations fondamentales des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$. Nous avons étudié ensuite l'influence du milieu sur les constantes de formations de complexes faibles.

Nous avons observé que les fréquences de vibrations de valence des groupements peu polaires XH ou XD dans les molécules $(CH_3)_3CD$, $(CH_3)_3SiH$, $(C_2H_5)_3SiH$, $(C_6H_5)_3SiH$ et Cl_3SiH dépendaient fortement à la fois de la nature du solvant et de celle du vibrateur. Nous avons pu expliquer nos résultats expérimentaux à l'aide d'un calcul basé sur le modèle de Bell-Onsager. Quand la molécule de soluté n'est pas polaire, les perturbations de fréquence ν(XH) ou ν(XD) ne dépendent que de la polarisabilité des solvants ; lorsqu'elle est polaire, interviennent à la fois la polarisabilité et la polarité. Dans ce dernier cas, on attend, d'une manière générale, des perturbations de fréquence plus grandes dans les solvants polaires que dans les solvants non polaires. Toutefois, le modèle permet de prévoir l'ordre inverse pour une vibration de valence ν(XH) chaque fois qu'un allongement de la liaison X-Y entraîne une diminution du moment dipolaire total de la molécule ; ce phénomène est observé pour la vibration ν(SiH) du trichlorosilane.

Notre étude des bandes fondamentales des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$ a tout d'abord montré que les perturbations de fréquences sont faibles lors du passage de l'état gazeux à l'état dissous dans les solvants inertes. Par contre, la formation de liaisons hydrogène entre le chloroforme et les solvants accepteurs de protons entraîne des perturbations beaucoup plus fortes de toutes

les fréquences, à l'exception de ν_3 et ν_6 ; signalons toutefois que la fréquence de valence ν_1 n'est pas toujours abaissée dans les solvants accepteurs de protons comme on l'attendrait. D'autre part, nous avons constaté que l'intensité des bandes correspondant aux vibrations parallèles à l'axe de la molécule est fortement augmentée par formation de liaison hydrogène tandis que, dans les mêmes conditions, l'intensité des bandes perpendiculaires n'est pas affectée.

Nous avons traduit nos résultats sur les variations de fréquence en terme de perturbations du champ de force moléculaire. Le passage de l'état gazeux à l'état dissous dans un solvant non polaire entraîne une perturbation faible et "isotrope" de l'ensemble des constantes de force. Par contre, quand le chloroforme est dissous dans la triéthylamine, solvant accepteur de protons, les constantes de force associées au groupement CH ou CD sont les plus perturbées ce qui confirme bien l'existence d'une interaction spécifique $Cl_3CH...N$.

A partir de nos données expérimentales sur l'intensité des bandes fondamentales du chloroforme et du deutériochloroforme, nous avons tenté de calculer les modifications des propriétés électriques de ces molécules lorsqu'elles s'associent aux accepteurs de protons. Les deux modèles que nous avons proposés, celui d'une modification des moments de liaison et celui d'une contribution d'un moment additionnel dues à la formation de liaisons intermoléculaires, permettent de rendre compte qualitativement de certains phénomènes observés, mais ne conduisent pas à un bon accord quantitatif.

Enfin la détermination des constantes d'association du deutériochloroforme et des accepteurs de protons dans un mélange ternaire nous a conduit à étudier l'influence des concentrations et des solvants ; en effet, ces constantes sont faibles et l'on doit utiliser des solutions relativement concentrées ; de plus, les interactions soluté-solvant ne sont pas négligeables devant l'interaction donneur-accepteur. Nous avons constaté que la constante K_c, exprimée en litre $mole^{-1}$, dépendait peu des variations de concentration, tandis qu'il n'en est pas de même pour la constante K_x. De fortes variations des constantes de complexation en fonction des solvants ont été également observées. Dans le cas du deutériochloroforme, nous avons montré que ces variations sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans un solvant donné quand on

change la nature de l'accepteur. Nous avons établi, à partir des théories simples des solutions, une relation entre la constante de complexation K_c et le paramètre de solubilité des solvants ; cette relation est vérifiée expérimentalement. Nous avons aussi relié les valeurs de K_c mesurées dans différents solvants aux propriétés diélectriques de ces derniers.

APPENDICE I

CHARGES PARTIELLES DES ATOMES DE LA MOLECULE DE CHLOROFORME A L'ETAT GAZEUX ET A L'ETAT DISSOUS

Si l'on appelle δ les charges relatives partielles des atomes de la molécule de chloroforme, r_{CCl}, r_{CH}, μ_{CCl}, μ_{CH} les longueurs et les moments des liaisons CCl et CH, il existe les relations :

$$3\,\delta_{Cl} + \delta_C + \delta_H = 0$$

$$(\delta_C - \delta_{Cl})\, r_{Cl} = \mu_{CCl}$$

$$(\delta_H - \delta_C)\, r_{CH} = \mu_{CH}$$

$$\mu_{CH} - 3\,\mu_{CCl} \cos\beta = \mu_o$$

où μ_o est le moment dipolaire de la molécule, β étant l'angle ClCH.

Nous avons déjà vu (cf. 2e partie, chapitre IV) que l'on ne pouvait obtenir des valeurs satisfaisantes de μ_{CH} et μ_{CCl} en utilisant les intensités des bandes correspondant aux vibrations de symétrie E. C'est pourquoi dans tout ce qui suit, nous n'utiliserons que les valeurs obtenues à partir des bandes de symétrie A_1. Dès lors à partir de μ_{CCl}, connaissant μ_o et les distances CH et CCl, on peut déduire les charges partielles relatives des atomes.

Pour le gaz, nous prenons un moment de liaison μ_{CCl} de 0,6 Debye, valeur moyenne des résultats donnés par les deux combinaisons de signes. Il en résulte un moment de liaison de 0,41 Debye pour la liaison CH puisque le moment total de la molécule est de 1,01 Debye (105). Les distances

CCl et CH étant de 1,767 et 1,073 Å (93) et si l'on assimile les angles ClCH à des angles tétraédriques, les relations précédentes conduisent à :

$$\delta_{Cl} = -0,212, \quad \delta_C = 0,128 \text{ et } \delta_H = 0,510$$

Pour le chloroforme dissous dans l'hexane, si l'on prend la valeur moyenne de 0,685 Debye pour μ_{CCl} on obtient en supposant que le moment dipolaire du chloroforme est encore de 1,01 Debye et que les distances CH et CCl sont les mêmes que pour la molécule de chloroforme gazeux :

$$\delta_{Cl} = -0,216, \quad \delta_C = 0,172, \quad \delta_H = 0,475.$$

Pour la molécule de chloroforme associée à la triéthylamine, il faut tenir compte du moment résultant de l'apparition de la "liaison" H...N$\lesssim$. Selon Jumper et Howard, le moment du complexe triéthylamine-chloroforme excède de 0,40 Debye la somme des moments dipolaires du chloroforme et de la triéthylamine isolés (*) (73). En supposant que le moment dipolaire de la triéthylamine à l'intérieur du complexe est le même que celui de la triéthylamine libre, on peut dire que la somme des moments de liaison H...N$\lesssim$ et du moment dipolaire du chloroforme est de 1,41 Debye.

Si l'on admet que les longueurs des liaisons CH et CCl ne sont pas affectées par la complexation, on peut écrire les relations :

$$3\,\delta_{Cl} + \delta_C + \delta_H + \delta_N = 0$$

$$(\delta_C - \delta_{Cl}) \cdot 1,767 = \mu_{CCl}$$

$$(\delta_C - \delta_{Cl}) \cdot 1,767 + (\delta_H - \delta_C) \cdot 1,073 + (\delta_N - \delta_H) \cdot d = 1,41$$

où d est la distance H...N et δ_N la charge partielle relative de l'atome accepteur. On ne connaît pas d, mais on peut estimer qu'elle est de l'ordre de 1,7 Å

(*) On trouve dans la littérature d'autres valeurs pour le moment dipolaire du complexe triéthylamine-chloroforme (78, 150, 151). Les calculs effectués avec ces valeurs conduisent à des résultats numériques différents de ceux que nous allons donner, néanmoins les conclusions que l'on peut en déduire sont les mêmes.

puisque dans les liaisons hydrogène faibles X-H...Y, on admet une distance X Y d'environ 2,8 Å (135). On ne dispose que de trois équations pour résoudre ce système à quatre inconnues ; néanmoins, on peut penser que la charge partielle des atomes de chlore dans la molécule de chloroforme est moins affectée par la formation de liaison hydrogène que celle des atomes de carbone et d'hydrogène, nous supposons donc qu'elle reste la même pour la molécule libre. Comme les moments de liaison μ_{CCl} calculés pour les deux combinaisons de signes possibles sont un peu différents (1,51 et 1,32 Debye); nous donnons deux séries de valeurs des charges partielles :

$$\delta_{Cl} = -0,212, \quad \delta_C = 0,643, \quad \delta_H = -0,258, \quad \delta_N = 0,251$$

$$\delta_{Cl} = -0,212, \quad \delta_C = 0,535, \quad \delta_H = -0,212, \quad \delta_N = 0,313$$

APPENDICE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

COMPOSES

Le méthyl-2-propane (D_2) a été synthétisé au laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris. Les divers silanes utilisés dans cette étude provenaient du laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Le chloroforme et l'heptyne-1 étaient des produits commerciaux : le premier composé était mis en contact avec des tamis moléculaires 4 Å qui éliminent l'eau et les traces d'alcool et distillé avant utilisation. Nous avons le plus souvent préparé nous-mêmes le deutériochloroforme selon la méthode exposée dans la référence (47), mais quelquefois nous avons eu recours à un produit commercial (Ciba). Les solvants ont généralement été desséchés sur baryte, sur anhydride phosphorique ou sur sodium et distillés.

CUVES ET PREPARATION DES SOLUTIONS

Les cuves d'absorption utilisées avaient une épaisseur fixe déterminée le plus souvent par franges d'interférence. Leurs faces étaient en chlorure de sodium, en fluorure de calcium, en K R S 5 ou en polyéthylène, selon la région spectrale.

Les solutions de méthyl-2-propane (D_2) gazeux à température ordinaire ont été obtenues en piégeant d'abord le gaz sur le solvant lui-même refroidi sous vide à la température de l'azote liquide et en laissant ensuite réchauffer lentement le tout dans un récipient clos. Les solutions de triméthylsilane, gazeux à température ordinaire, étaient préparées par simple barbotage.

Les concentrations de ces deux composés n'ont pas été déterminées ; par contre pour les autres solutions nous les avons obtenues par pesée, les solutés étant soit liquides, soit solides à température ordinaire. Toutes les fois que la transparence des solvants le permettait, nous avons préparé des solutions très diluées. Dans le cas du trichlorosilane, les manipulations ont été effectuées en caisson sec pour éviter tout contact avec la vapeur d'eau atmosphérique qui le décompose.

SPECTROMETRES

Le plus souvent les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre simple faisceau Perkin-Elmer 112G, muni d'un réseau à 75 traits/mm. Cependant pour obtenir des spectres au-dessous de 600 cm^{-1} et dans les régions où la vapeur d'eau et le gaz carbonique de l'atmosphère absorbent, nous avons eu recours au spectromètre double faisceau Perkin-Elmer 521, muni de deux réseaux à 25 traits/mm et à 100 traits/mm et au spectromètre Beckman IR 12, muni d'un réseau de 25 traits/mm.

MESURES DE FREQUENCES ET D'INTENSITES

Les fréquences des bandes d'absorption ont été mesurées par interpolation par rapport aux raies de vibration-rotation de gaz dont les fréquences sont bien connues (143).

Les intensités A des bandes infrarouges ont été calculées en admettant que les courbes d'absorption obéissent à la loi de Lorentz :

$$A = \frac{2,3\,\pi}{2\,c\,l}\, D\, \Delta\nu_{\frac{1}{2}}$$

où c est la concentration en soluté, l la longueur de la cellule exprimée en cm, D la densité optique au maximum d'absorption et $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ la largeur de bande à la demi intensité.

BIBLIOGRAPHIE

1 - D. M. ADAMS, "Spectroscopy", Institute of Petroleum, London 1962, p. 265.

2 - A. ALLERHAND et P. R. SCHLEYER, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1233.

3 - A. ALLERHAND et P. R. SCHLEYER, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1715.

4 - S. K. ALLEY Jr. et R. L. SCOTT, J. phys. Chem., 1963, 67, 1182.

5 - A. L. ALLRED et E. G. ROCHOW, J. inorg. nucl. Chem., 1958, 5, 269.

6 - A. L. ALLRED et E. G. ROCHOW, J. inorg. nucl. Chem., 1961, 20, 167.

7 - A. P. ALTSHULLER et L. ROSENBLUM, J. amer. chem. Soc., 1955, 22, 272.

8 - J. BARRIOL et A. WEISBECKER, J. Chim. Phys., 1965, 62, 623.

9 - G. M. BARROW et E. A. YERGER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5248.

10 - E. BAUER et M. MAGAT, J. Phys. Rad., 1938, 9, 319.

11 - I. R. BEATTIE, Quart. Rev., 1963, 17, 382.

12 - E. D. BECKER, Spectrochim. Acta, 1959, 14, 743.

13 - L. BELLON et J. LUIS-ABBOUD, C. R. Acad. Sci., 1965, 261, 3106.

14 - A. M. BENSON et H. G. DRICKAMER, J. chem. Phys., 1957, 27, 1164.

15 - R. B. BERNSTEIN, A. A. GORDUS et F. F. CLEVELAND, J. chem. Phys., 1952, 20, 1979.

16 - J. BIAIS, B. LEMANCEAU et C. LUSSAN, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1019.

17 - R. J. BISHOP et L. E. SUTTON, J. chem. Soc., 1964, suppl. 2, 6100.

18 - O. D. BONNER et G. B. WOOLSEY, Tetrahedron, 1968, 24, 3625.

19 - C. J. F. BÖTTCHER, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier, Amsterdam 1952.

20 - M. O. BOULANIN, G. S. DENISOV et N. N. SHCHEPKIN, Opt. i. Spektroskopiya, 1959, 7;187.

21 - S. BRAHMS, Bull. Acad. polon. sci. ser. sci. math. astr. phys., 1959, 7, 449.

22 - E. V. BROUN et A. V. IOGANSEN, Opt. Spectry (U. R. S. S.), 1968, 14, 207.

23 - A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc., 1958, A248, 169.

24 - A. BUSWELL, W. H. RODEBUSH et F. ROY, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2528.

25 - R. CALAS et N. DUFFAUT, C. R. Acad. Sci., 1957, 245, 906.

26 - S. CARTER, J. N. MURREL et E. J. ROSCH, J. chem. Soc., 1965, p. 2048.

27 - V. M. CHULANOVSKI, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., ser. fiz., 1958, 22, 1103.

28 - V. M. CHULANOVSKI et M. P. BURGOVA, Opt. i. Spektroskopiya, 1957, 2, 330.

29 - F. CONSTANT et L. RACZY, C. R. Acad. Sci., 1961, 253, 2493.

30 - J. CORSET, Thèse Bordeaux 1967.

31 - M. COUZI, Thèse de troisième cycle, Bordeaux 1966.

32 - C. J. CRESWELL et A. L. ALLRED, J. phys. Chem., 1962, 66, 1469.

33 - C. J. CRESWELL et A. L. ALLRED, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1723.

34 - D. B. CUNLIFFE-JONES, Spectrochim. Acta, 1965, 21, 245.

35 - M. DAVIES, "Infra-red spectroscopy and molecular structure", Elsevier New-York 1963.

36 - K. M. C. DAVIS et M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc., 1965, p. 2079.

37 - M. M. DENARIEZ et A. LECUYER, J. Chim. phys., 1963, 60, 421.

38 - G. S. DENISOV et A. E. SEMENOVA, Molekul. Spektroskopiya Lening. Gos. Univ. Sb. Statei, 1960, p. 100.

39 - H. DESALOS, Diplôme d'Etudes Supérieures, Rabat 1963.

40 - J. DEVAURE, G. TURRELL, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, J. Chim. phys., 1968, 65, 1064.

41 - A. D. DICKSON, I. M. MILLS et B. CRAWFORD Jr., J. chem. Phys., 1957, 27, 445.

42 - J. DOMINGUES DOS SANTOS, Thèse Bordeaux, à paraître.

43 - R. S. DRAGO, J. inorg. nucl. Chem., 1960, 15, 237.

44 - P. H. EMSLIE, R. FOSTER, C. A. FYFE et I. HORMAN, Tetrahedron, 1965, 21, 2843.

45 - P. J. FLORY, J. chem. Phys., 1941, 9, 660 ; 1942, 10, 51.

46 - M. T. FOREL, J. P. LEICKNAM et M. L. JOSIEN, J. Chim. phys., 1960, 57, 1103.

47 - M. T. FOREL, J. P. LEICKNAM et M. PATY, Bull. Soc. Chim., 1959, p. 1922.

48 - V. GALASSO, G. de ALTI et G. COSTA, Spectrochim. Acta, 1965, 21, 669.

49 - L. GALATRY, Thèse Paris 1958.

50 - G. GEISELER et E. MEHNERT, Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 943.

51 - H. GILMAN et C. W. GEROW, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5435.

52 - T. GRAMSTAD, Acta chem. scand., 1962, 16, 807.

53 - T. GRAMSTAD, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 497.

54 - T. GRAMSTAD, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1363.

55 - H. E. HALLAM et T. C. RAY, J. chem. Soc., 1964, p. 318.

56 - G. HERZBERG, "Infrared and Raman spectra", Van Nostrand, New-york 1956.

57 - J.H.HILDEBRAND et R.L.SCOTT, "The Solubility of non Electrolytes" (3e éd.)Reinhold Publishing Corporation, New-York1950.

58 - J.H.HILDEBRAND et R.L.SCOTT, "Regular Solutions", Prentice Hall, Englewood, Cliffe 1962.

59 - B.B.HOWARD, C.F.JUMPER et M.T.EMERSON, J.mol.Spectr., 1963, 10, 117.

60 - C.M.HUGGINS et G.C.PIMENTEL, J.chem.Phys., 1955, 23, 896.

61 - C.M.HUGGINS, G.C.PIMENTEL et J.N.SHOOLERY, J.chem.Phys., 1955, 23, 1244.

62 - M.L.HUGGINS, J.chem.Phys., 1941, 9, 440.

63 - P.V.HUONG, Rev.Inst.Franç.Pétrole, 1963, 18, n° 9.

64 - P.V.HUONG, J.LASCOMBE et M.L.JOSIEN, J.Chim.phys., 1961, 58, 694.

65 - P.V.HUONG et G.TURRELL, J.mol.Spectr., 1968, 25, 185.

66 - A.V.IOGANSEN et G.A.KURKCHI, Opt.Spectry.(U.R.S.S.), 1962, 13, 267.

67 - J.JACOB, C.R.Acad.Sci., 1959, 249, 253.

68 - G.D.JOHNSON et R.E.BOWEN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1955.

69 - J.R.JOHNSON, P.J.KILPATRICK, S.D.CHRISTIAN et H.E.AFFSPRUNG, J.phys.Chem., 1966, 70, 3376.

70 - M.L.JOSIEN, Pure Appl.Chem., 1962, 4, 33.

71 - M.L.JOSIEN, J.Chim.phys., 1964, 61, 245.

72 - M.L.JOSIEN, J.P.LEICKNAM et N.FUSON, Bull.soc.chim., 1958, p.188.

73 - C.F.JUMPER et B.T.HOWARD, J.phys.Chem., 1966, 70, 588.

74 - R.E.KAGARISE, Spectrochim.Acta, 1963, 19, 629.

75 - R.E.KAGARISE, Spectrochim.Acta, 1963, 19, 1371.

76 - U.KANBAYASHI, Bull.chem.soc.Jap., 1963, 36, 1173.

77 - E.R.KEARNS, J.phys.Chem., 1961, 65, 314.

78 - B.N.KHARE, S.S.MITRA et G.LENGYEL, J.chem.Phys., 1967, 47, 5173.

79 - A.KIMOTO et H.YAMADA, Bull.chem.Soc.Jap., 1968, 41, 1096.

80 - J.G.KIRKWOOD dans W. WEST et R.T.EDWARDS, J.chem.Phys., 1937, 5, 14.

81 - H.KRIEGSMANN, G.KESSLER et P.REICH, Z.Chem., 1962, 1, 346.

82 - H.KRIEGSMANN et K.ULBRICHT, Z.anorg.Allg.Chem., 1964, 328, 90.

83 - M.G.KRISHNA PILLAI, K.RAMASWAMY et R.PICHAI, Indian J.Chem., 1965, 3, 510.

84 - T.I.KUZNETSOVA et M.M.SUSHCHINSKI, OPt.Spectry.(U.R.S.S.), 1961, 10, 20.

85 - L. LAMBERT et T. ZEEGERS-HUYSKENS, J. Chim. phys., 1963, 60, 435.

86 - F. T. LANG et R. L. STRONG, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2345.

87 - J. LASCOMBE, Thèse Bordeaux 1960.

88 - J. LASCOMBE, J. DEVAURE et M. L. JOSIEN, J. Chim. phys., 1964, 61, 1271.

89 - J. LASCOMBE, M. HAURIE et M. L. JOSIEN, J. Chim. phys., 1962, 59, 1233.

90 - J. C. LASSEGUES, Thèse de troisième cycle, Bordeaux 1968.

91 - J. LAURANSAN, Thèse Bordeaux 1967.

92 - A. LECUYER, Thèse de troisième cycle, Paris 1961.

93 - A. LECUYER, M. M. DENARIEZ et P. BARCHEWITZ, J. Chim. phys., 1963, 60, 412.

94 - J. P. LEICKNAM, Thèse Paris 1966.

95 - V. S. LIBOV, O. P. GIRIN et N. G. BAKHSHIEV, Opt. Spectry. (U. R. S. S.), 1966, 20, 350.

96 - V. S. LIBOV et Y. E. ZABIYAKIN, Opt. Spectry. (U. R. S. S.), 1965, 19, 303.

97 - U. LIDDEL et E. D. BECKER, J. chem. Phys., 1956, 25, 173.

98 - D. R. LIDE Jr., J. chem. Phys., 1960, 33, 1569.

99 - M. P. LISITSA et Y. P. TSYASHENKO, Opt. Spectry. (U. R. S. S.), 1959, 6, 396.

100 - H. C. LONGUET-HIGGINS, J. Chim. Phys., 1964, 61, 13.

101 - R. C. LORD, B. NOLIN et H. D. STIDHAM, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1365.

102 - M. L. MAC GLASHAN et R. P. RASTOGI, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 496.

103 - R. H. MANN et W. de W. HORROCKS, J. chem. Phys., 1966, 45, 1278.

104 - M. MARTIN, Thèse Paris 1961.

105 - A. A. MARYOTT et F. BUCKLEY, "Tables of Dielectric Constants and Electric Dipole Moments of Substances in the gaseous State" National Bureau of Standards Circular 537, U. S. Government Printing Office Washington. D. C. 1953.

106 - R. MATHIS, M. CONSTANT, J. SATGE et F. MATHIS, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 515.

107 - R. MATHIS, J. SATGE et F. MATHIS, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1463.

108 - N. A. MATWIYOFF et R. S. DRAGO, J. Organometal. Chem., 1965, 3, 393.

109 - A. L. McCLELLAN, "Tables of experimental Dipole Moments", Freeman, San Francisco, 1963.

110 - R. E. MERRIFIELD et D. W. PHILLIPS, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2778.

111 - J. MORCILLO, J. HERRANZ et J. FERNANDEZ BIARGE, Spectrochim. Acta, 1959, 15, 110.

112 - N. NAGAKURA, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3070.

113 - I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 513.

114 - N. NAKANO, N. I. NAKANO et T. HIGUCHI, J. phys. Chem., 1967, 71, 3954.

115 - A. NIKURADSE et R. ULBRICH, Z. Naturforsch., 1953, 8b, 413.

116 - A. NIKURADSE et R. ULBRICH, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 2, 9.

117 - L. PIERCE et D. H. PETERSEN, J. Chem. Phys., 1960, 33, 907.

118 - G. C. PIMENTEL et A. L. McCLELLAN, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.

119 - P. PINEAU, Thèse Bordeaux 1961.

120 - N. PLATZER, P. V. HUONG et M. L. JOSIEN, à paraître.

121 - A. D. E. PULLIN, Spectrochim. Acta, 1958, 13, 125.

122 - A. D. E. PULLIN, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 12.

123 - R. A. RASMUSSEN, J. chem. Phys., 1968, 48, 3364.

124 - P. REICH et H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem., 1965, 334, 283.

125 - H. M. ROSENBERG et D. HALE, J. phys. Chem., 1965, 69, 2490.

126 - W. G. ROTHSCHILD, J. chem. Phys., 1965, 42, 694.

127 - J. RUBIN et G. S. PANSON, J. phys. Chem., 1965, 69, 3089.

128 - R. T. SANDERSON, "Chemical Periodicity", Reinhold Publishing Corporation, New-York 1961.

129 - F. SCHULLER et L. GALATRY, C. R. Acad. Sci., 1959, 248, 1974.

130 - F. SCHULLER, L. GALATRY et B. VODAR, C. R. Acad. Scie., 1959, 248, 2194.

131 - T. SHIMANOUCHI et I. SUSUKI, J. mol. Spectr., 1961, 6, 277.

132 - S. SINGH et C. N. R. RAO, J. phys. Chem., 1967, 71, 1074.

133 - A. L. SMITH, Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 695.

134 - A. L. SMITH et N. C. ANGELOTTI, Spectrochim. Acta, 1959, 14, 412.

135 - N. D. SOKOLOV, ANn. Chim., 1965, 10, 497.

136 - L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA et F. C. WITHMORE, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 188.

137 - N. SOUTY, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1964.

138 - M. M. SUSHCHINSKI et Z. M. MULDAKHMETOV, Opt. Spectry. (U. R. S. S.), 1964, 17, 22.

139 - L. M. SVERDLOV, Opt. i. Spektroskopiya, 1958, 4, 697.

140 - L. M. SVERDLOV, Opt. Spectry. (U. R. S. S.), 1961, 10, 76.

141 - K. SZCZEPANIAK, Bull. Acad. polon. sci. ser. sci. math. astr. phys., 1964, 12, 189.

142 - K. SZCZEPANIAK et N. I. REZAYEV, Bull. Acad. polon. sci. ser. sci. math. astr. phys., 1963, 11, 407.

143 - Tables of wavennumbers for the calibration of infrared spectrometers, Ed. I. U. P. A. C. Butterworth, London 1961.

144 - C. C. THOMPSON Jr. et P. A. D. de MAINE, J. phys. Chem., 1965, 69, 2766.

145 - H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 238.

146 - W. E. THOMPSON et G. C. PIMENTEL, Z. Elektrochem., 1960, 64, 748.

147 - P. J. TROTTER et M. W. HANNA, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3724.

148 - G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN et J. G. NOLTES, Chem. and Ind., 1956, p. 352.

149 - D. F. VAN DE VONDEL, J. organometal. Chem., 1965, 3, 400.

150 - A. WEISBECKER, J. Chim. phys., 1967, 64, 1430.

151 - A. WEISBECKER et C. GINET, J. Chim; Phys., 1968, 65, 1079.

152 - R. WEST, J. amer. chem. soc., 1953, 75, 6080.

153 - R. WEST, R. H. BANEY et D. L. POWELL, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6269.

154 - K. B. WHETSEL et R. E. KAGARISE, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 329.

155 - D. A. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 878.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - Etude des effets de solvants sur les fréquences de valence de quelques vibrateurs XH peu polaires .

Introduction 5

Chapitre I - Etude théorique des perturbations de fréquence d'un vibrateur diatomique par effets des solvants 7

Chapitre II - Interprétation des perturbations de fréquences ν(XH) de quelques vibrateurs peu polaires par effet des solvants 13

Chapitre III - Comparaison des effets de solvants sur les fréquences ν(MH) des molécules $(CH_3)_3MH$ .. 21

Conclusion 25

DEUXIEME PARTIE - Influence des solvants sur le spectre infrarouge des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$. Perturbations du champ de force et des moments de liaison.

Introduction 29

Chapitre I - Effet des solvants sur les fréquences et les intensités des vibrations fondamentales du chloroforme et du deutériochloroforme 31

Chapitre II- Effet des solvants sur les vibrations harmoniques $2\nu_1$ et $2\nu_4$ des chloroformes $CHCl_3$ et $CDCl_3$... 47

Chapitre III - Calcul des perturbations du champ de force des chloroformes à l'état dissous 55

Chapitre IV - Etude de la fonction moment dipolaire des chloroformes par effet des solvants 69

Conclusion 81

TROISIEME PARTIE - Constantes de complexation du chloroforme avec lesaccepteurs de protons. Influence des solvants et de la concentration.

Introduction 85

Chapitre I - Influence de la concentration des constituants d'un mélange sur les constantes de complexation. Méthodes d'évaluation des constantes de complexation du deutériochloroforme et des accepteurs de protons 87

Chapitre II - Influence des solvants sur les constantes d'association deutériochloroforme-acétone et heptyne-1-acétone 97

Chapitre III - Comparaison des constantes de complexation du deutériochloroforme avec divers accepteurs de protons 107

Conclusion 113

CONCLUSION GENERALE 115

APPENDICE I - Charges partielles des atomes de la molécule de chloroforme à l'état gazeux et à l'état dissous 119

APPENDICE II - Conditions expérimentales 123

BIBLIOGRAPHIE 125

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LA DIFFUSION RAMAN STIMULEE

Vu et approuvé

Bordeaux, le .....

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le .....

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN